

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre MESNARD

Licencié ès Sciences
Pharmacien supérieur

Assistant-chargé du cours complémentaire de Pharmacie Chimique
à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude des réactions du sulfocyanogène
en chimie organique.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenue le 9 mars 1939 devant la Commission d'examen.

Président MM. MERCIER .. professeur,

Examineurs { QUELET professeur,
BRUS professeur,

BORDEAUX

IMPRIMERIE BIÈRE

18, 20, 22, rue du Peugue

1939

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre MESNARD

Licencié ès Sciences
Pharmacien supérieur

Assistant-chargé du cours complémentaire de Pharmacie Chimique
à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux

1^{re} THÈSE : **Contribution à l'étude des réactions du sulfocyanogène
en chimie organique.**

2^e THÈSE : **Propositions données par la Faculté**

Soutenue le 9 mars 1939 devant la Commission d'examen.

Président MM. MERCIER .. professeur,

Examineurs { QUELET professeur,
BRUS professeur,

BORDEAUX

IMPRIMERIE BIÈRE

18, 20, 22, rue du Peugue

1939

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen MERCIER..... Physique générale.

Doyens honoraires. { DUPONT..... Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
CHAINE Anatomie comparée et Embryogénie.

*Professeurs hono-
raires.* { BÉNARD
BOUNHIOL
DAURE..... Recteur de l'Académie de Caen.
DEVAUX
DUPONT
GUINCHANT
PICART
RICHARD
CHAINE



Professeurs..... { TROUSSET .. Mécanique rationnelle.
MERCIER ... Physique générale.
FEYTAUD ... Zoologie et Physiologie animale.
DAGUIN Géologie et minéralogie.
DANGEARD .. Botanique.
GENEVOIS .. Physiologie végétale et chimie biologique.
MILLOUX.... Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.
TRUCHET.... Chimie organique.
QUELET Chimie minérale et Chimie physique.
BRUS Chimie.
BRELOT Mathématiques générales.
AVEL Anatomie comparée et Embryogénie.
KASTLER Physique expérimentale.

Maîtres de conférences honoraires { MANVILLE
ARRIVAUT

Maîtres de conférences { GLANGEAUD . Minéralogie.
ROUSSET ... Physique.
DUFRENOY .. Botanique.
WEIL Zoologie.

Maître de conférences-adjoint { DE PUYMALY

Secrétaire ARTIGUELONG

A mon Maître :

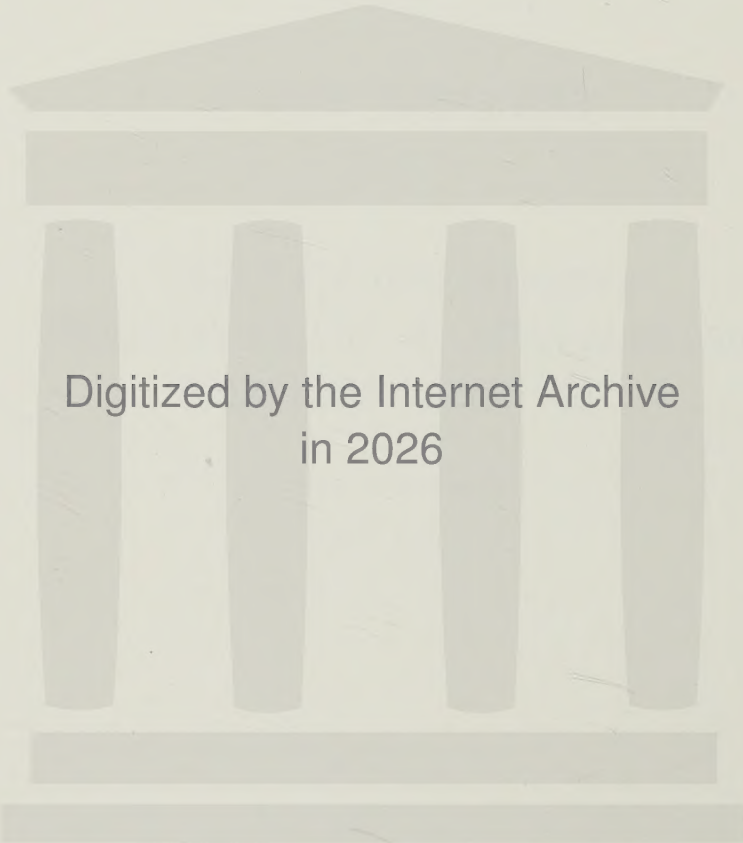
MONSIEUR GEORGES BRUS

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux
Directeur de l'Institut du Pin

Hommage de respectueuse reconnaissance

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES RÉACTIONS DU SULFOCYANOGENE
EN CHIMIE ORGANIQUE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Le sulfocyanogène, isolé à l'état libre par Söderbäck¹, se comporte dans la plupart de ses réactions à la manière d'un halogène. Sa molécule est représentée généralement par la formule $(\text{SCN})_2$. Comme l'a montré Kaufmann² son électro-négativité est intermédiaire entre celles du brome et de l'iode. Il possède une grande aptitude réactionnelle; il se fixe sur les doubles liaisons éthyléniques pour donner des dérivés d'addition. Ainsi que l'a montré Söderbäck il donne avec le phénol et l'aniline des dérivés de substitution, mais une étude systématique de ces réactions de substitution n'a pas été faite.

Je me suis proposé, dans ce travail, de compléter l'étude de la fixation du sulfocyanogène par les éthyléniques, par celle de divers cas qui n'avaient pas encore été envisagés, en particulier celui des carbures à doubles liaisons conjuguées, celui des terpènes et des acides résiniques.

J'ai recherché ensuite comment se comporte le sulfocyanogène vis-à-vis des carbures benzéniques et j'ai étudié la substitution dans la molécule des phénols et des amines, sur d'assez nombreux exemples, principalement sur des polyphénols et des amines aromatiques.

L'action du sulfocyanogène sur les amines grasses à laquelle on peut rattacher celle de l'ammoniac a fait également l'objet de recherches détaillées qui n'avaient jamais été effectuées auparavant. Enfin j'ai précisé l'influence de diverses fonctions et divers substituants (fonctions alcool, aldéhyde, acide;

1. SODERBACK, *A.*, 1919, t. 419, p. 217.

2. KAUFMANN, *Ber.*, 1924, t. 57, p. 928.

halogènes, NO^2) sur les réactions d'addition et de substitution du sulfocyanogène.

J'ai déterminé l'indice de sulfocyanogène de la plupart des composés envisagés, et isolé en outre de nombreux dérivés sulfocyanés dont j'ai étudié la constitution.

Pour effectuer de telles recherches il est nécessaire d'avoir à sa disposition une solution suffisamment stable de sulfocyanogène, dont la préparation fera l'objet d'une étude spéciale. Ce travail comprend par suite les divisions suivantes :

Première partie : Généralités; étude des solutions de sulfocyanogène; préparation et analyse des dérivés sulfocyanés.

Deuxième partie : Réactions d'addition du sulfocyanogène sur les carbures éthyléniques.

Chapitre premier : Etude de quelques dérivés sulfocyanés.

Chapitre II : Fixation du sulfocyanogène par les carbures à doubles liaisons conjuguées.

Chapitre III : Fixation du sulfocyanogène par les terpènes et quelques acides résiniques.

Troisième partie : Réactions de substitution du sulfocyanogène.

Chapitre premier : Action du sulfocyanogène sur quelques carbures benzéniques. Action sur les phénols, les naphthols et leurs éthers oxydes.

Chapitre II : Action du sulfocyanogène sur les amines.

Chapitre III : Action du sulfocyanogène sur l'ammoniac.

Chapitre IV : Action du sulfocyanogène sur les carbures hétérocycliques.

Quatrième partie : Influence de diverses fonctions et de divers substituants sur la fixation du sulfocyanogène par différents composés éthyléniques et aromatiques.

Cinquième partie : Conclusions.

Ces recherches ont été effectuées sous la direction de M. le professeur G. BRUS, directeur de l'Institut du Pin, qui n'a cessé de me prodiguer ses conseils et ses encouragements. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma bien vive reconnaissance et de ma respectueuse sympathie.

PREMIÈRE PARTIE

Généralités

Etude des solutions de sulfocyanogène Préparation et analyse des dérivés sulfocyanés

Etude des solutions de sulfocyanogène.

Les premiers travaux relatifs à l'obtention du sulfocyanogène sont dus à Liebig³, mais sa préparation a été réalisée beaucoup plus récemment par Söderbäck⁴, en 1919.

Liebig faisant passer un courant de chlore sur les sulfocyanates de mercure, de plomb et de potassium à l'état sec n'obtint que du trichlorure de cyanogène $\text{Cl}_3(\text{CN})_3$ et du chlorure de soufre Cl_2S_2 . L'action du chlore sur une solution aqueuse de sulfocyanate de potassium ne donna qu'un mélange de composés non définis. Bjerrum et Kirschner⁵ mirent en évidence la présence de sulfocyanogène libre dans les solutions d'aurisulfocyanates qui se dissocient en auro-sulfocyanates et sulfocyanogène.



3. LIEBIG, *Pogg. Ann.*, 1829, t. 15, p. 548.

4. SODERBACK, *loc. cit.*

5. BJERRUM et KIRSCHNER, *C.*, 1920, t. 1, p. 415.

Après eux Linnemann⁶ fit réagir l'iode en solution dans l'éther ordinaire sur le sulfocyanate d'argent; il n'obtint qu'un composé amorphe mal caractérisé, et il supposa qu'il restait en solution de l'iodure de sulfocyanogène.

Schneider⁷ montra, par la suite, que le produit amorphe est un mélange de sulfure de cyanogène et de bisulfure de cyanogène.

Söderbäck reprit les expériences de Linnemann, il remplaça l'éther ordinaire par l'éther absolu. Dans ces conditions le sulfocyanate d'argent est partiellement décomposé par l'iode. La réaction étant limitée, l'excès d'halogène est éliminé par agitation avec du mercure.



Le sulfocyanate d'argent peut être remplacé par du sulfocyanate de mercure. Par contre, l'iode ne réagit pas sur les sulfocyanates de potassium, de zinc, de cadmium, de cuivre et de plomb.

Le chlore et le brome réagissent sur différents sulfocyanates (Pb, Hg, Cd, Zn, Tl, Cu). La réaction est dans ce cas complète :



Par refroidissement de la solution de sulfocyanogène ainsi obtenue, Söderbäck obtint du sulfocyanogène pur, sous forme de cristaux blancs, du système rhombique, fondant aux environs de -3° . Ils se polymérisent rapidement dès qu'ils sont fondus en se transformant en une masse solide amorphe, colorée en rouge foncé.

Kerstein et Hoffmann⁸ par électrolyse d'une solution aqueuse d'un thiocyanate alcalin isolèrent du sulfocyanogène à l'anode.

Kaufmann et Kogler⁹ préparèrent du sulfocyanogène par oxydation de l'acide thiocyanique au moyen du tétraacétate de plomb.

6. LINNEMANN, *Ann.*, 1861, t. 120, p. 36.

7. SCHNEIDER, *Pogg. Ann.*, 1866, t. 129, p. 634.

8. KERSTEIN et HOFFMANN, *Ber.*, 1921, t. 57, p. 491.

9. KAUFMANN et KOGLER, *Ber.*, 1925, t. 58, p. 1553.

De tous ces procédés, le plus pratique, pour obtenir une solution de sulfocyanogène, est celui qui consiste à traiter le sulfocyanate de plomb par le brome dans un solvant approprié.

Il a été appliqué par de nombreux auteurs : Kaufmann¹⁰, Iouknovsky¹¹, Krassilchik¹², Gardner¹³ et ses collaborateurs, von Braun et Lemke¹⁴; c'est celui qui a été utilisé au cours de ce travail. Les solvants du sulfocyanogène varient suivant les auteurs; Söderbäck emploie le sulfure de carbone ou l'éther, Kaufmann, le tétrachlorure de carbone ou l'acide acétique, Iouknovsky, Gardner, un mélange de ces deux derniers, enfin Krassilchik, l'acide acétique seul.

Suivant la nature des recherches effectuées, j'ai utilisé l'un ou l'autre de ces solvants dont nous verrons plus loin les avantages et les inconvénients. D'ailleurs quel que soit le solvant envisagé, la méthode de préparation du sulfocyanogène est la même.

Ce qu'il faut avant tout, c'est opérer en milieu parfaitement anhydre. Nous allons indiquer le moyen d'y parvenir, après quoi nous dirons quelques mots sur la préparation du sulfocyanate de plomb.

Les techniques qui vont être décrites, ont été empruntées aux travaux de Hügel et de Krassilchik¹⁵, pour la plus large part.

Obtention des solvants anhydres.

a) *Acide acétique.*

Kaufmann déshydratait l'acide acétique du commerce, par contact avec l'anhydride phosphorique, Krassilchik lui

10. KAUFMANN, *G.*, 1926, t. 1, p. 2021; *Ber.*, 1925, t. 58, p. 1553; *B.*, 1926, t. 59, p. 187.

11. IOUKNOVSKY, *Maslob. Jir. Dielo.*, 1931, n° 6-7; *Chem. Ind.*, t. 38, p. 914.

12. KRASSILCHIK, *Ann. comb. liquides*, 1935, p. 923.

13. GARDNER, PRIBYL et WEINBERGER, *Ind. Eng. Chem. Ann.*, 1934, t. 8 p. 259-261.

14. VON BRAUN et LEMKE, *Ber.*, 1922, t. 55, p. 2549.

15. G. HUGEL et KRASSILCHIK, *B. S. C.*, 1935, t. 2, p. 947 et: « détermination de la non saturation des hydrocarbures », 9^e Congrès de chimie industrielle.

ajoute dans ce but de l'anhydride acétique; c'est cette méthode que j'ai utilisée. Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on fait bouillir l'acide pendant plusieurs heures avec de l'anhydride dans la proportion de 10 grammes d'anhydride pour 90 grammes d'acide. Le mélange est alors distillé, on ne recueille que les fractions de cœur du liquide passant à 118°.

b) *L'éther* est déshydraté suivant le procédé habituel et conservé sur sodium.

c) *Tétrachlorure de carbone*.

Ce solvant est généralement anhydre, cependant il est préférable de le sécher sur du chlorure de calcium.

Préparation du sulfocyanate de plomb.

Ce sel est obtenu par double décomposition, entre le nitrate de plomb et le sulfocyanogène.



On mélange donc une solution de nitrate de plomb et une solution de sulfocyanate de potassium à raison de 170 grammes du premier pour 100 grammes du second.

Le précipité blanc de sulfocyanate de plomb qui prend naissance immédiatement est recueilli sur un filtre sans pli, lavé, séché et conservé dans un exsiccateur en présence d'acide sulfurique.

Préparation du sulfocyanogène.

Le principe de la préparation est le suivant : le sulfocyanogène est déplacé du sulfocyanate de plomb par action du brome :



On agite, la coloration due au brome disparaît rapidement; le liquide obtenu est rarement incolore, il est le plus souvent

jaune par suite d'une légère polymérisation du sulfocyanogène. On filtre, et on complète au volume désiré.

Dosage du sulfocyanogène.

Si le sulfocyanogène est déplacé de ses combinaisons salines par le brome, il est lui-même capable de libérer quantitativement l'iode des iodures à l'exception des iodures d'argent et de mercure. Alors que la première de ses propriétés permet de le préparer facilement, la seconde rend très simple son dosage.

Une prise d'essai de la solution de sulfocyanogène est additionnée d'un excès d'une solution d'iodure de potassium à 10 % dans un solvant qui lui soit miscible (solution aqueuse dans le cas de l'acide acétique, solution alcoolique dans le cas du tétrachlorure de carbone et de l'éther).

L'iode libéré est alors titré au moyen d'une solution décimale de thiosulfate de sodium.

Stabilité des solutions de sulfocyanogène.

Le sulfocyanogène se polymérise très facilement et la stabilité de ses solutions est soumise à plusieurs influences.

a) Influence des agents physiques.

Ainsi que l'a montré Söderbäck, les solutions de sulfocyanogène sont d'autant moins stables que la température est plus élevée. Tandis qu'à 0°, la conservation est parfaite, dès la température ordinaire on observe une polymérisation plus ou moins rapide suivant la concentration de la solution.

Dans le but de rechercher si la lumière joue un rôle identique à celui de la température, j'ai exposé pendant douze heures, dans un ballon de quartz, 10 cm³ de solution acétique d'une concentration voisine de 2 N/3, à l'action des rayons ultra-violets (lumière de Wood).

10 cm³ ont été soumis à l'action de la lumière solaire, 10 cm³ ont été conservés au laboratoire, enfin une dernière prise

d'essai a été maintenue pendant le même temps à l'obscurité. Voici les résultats obtenus.

	S ₂ O ₃ Na ₂ N/10 utilisé (en cm ³)
Obscurité	58
U-V	49,7
Lumière solaire	50,7
Lumière du laboratoire	57,7

On observe d'ailleurs la formation d'un abondant précipité rouge dans les ballons exposés aux rayons ultra-violetes ou à la lumière solaire; les rayons ultra-violetes favorisent donc la polymérisation du sulfocyanogène et l'action de la lumière solaire est due à leur présence.

La lumière du laboratoire, beaucoup moins riche en rayons ultra-violetes, est sans influence sur la solution.

b) *Influence des solvants.*

Dans des conditions expérimentales identiques, la stabilité des solutions de sulfocyanogène varie avec les solvants.

1° Avec l'acide acétique, il est possible de préparer des solutions stables de concentration égale à 2 N, c'est-à-dire 116 g. de sulfocyanogène par litre. On obtient une telle solution en faisant réagir 15 g. de brome sur 36 g. de sulfocyanate de plomb en suspension dans l'acide acétique anhydre; après décoloration on complète à 100 cm³. L'emploi de cette solution est très délicat, car il se produit une polymérisation assez forte du sulfocyanogène et il arrive souvent que le titre de la solution varie rapidement, ce qui rend alors les mesures impossibles. La concentration optima est réalisée par une solution 2 N/3 obtenue à partir de 12 g. de sulfocyanate de plomb et de 5 g. de brome pour 100 cm³ de liqueur.

La stabilité dure au moins deux ou trois jours.

2° Avec l'éther et le tétrachlorure de carbone, la stabilité est beaucoup moindre, la concentration maxima est N/3 pour

le premier et N/7 pour le second. Si l'on met en expérience des quantités de réactifs suffisantes pour obtenir des concentrations supérieures, le titre baisse rapidement jusqu'aux limites qui viennent d'être indiquées.

Une solution de sulfocyanogène dans l'éther et une autre dans le tétrachlorure de carbone, ont été titrées aussitôt leur préparation et après repos de vingt-quatre heures à la température de 15°.

Voici les résultats obtenus :

	Nombre de cm ³ de S ₂ O ₃ Na ₂ N/10 utilisés pour 10 cm ³ de solution	
	Aussitôt la préparation	Au bout de 24 heures
Ether.....	44,6	35
CCl ₄	45,8	27,2

L'éther n'est pas d'un emploi très pratique, par suite de sa grande volatilité. Le tétrachlorure constitue un solvant neutre d'un emploi très commode; mais on ne peut utiliser pratiquement que des solutions N/10.

On les préparera par action de 0,35 cm³ de brome sur 2,05 g. de sulfocyanate de plomb, pour 100 cm³. Or, le sulfocyanogène ne se fixe totalement sur certains composés éthyléniques que s'il est en solution 2 N/3. Donc pour la détermination des indices de ces corps, on utilisera l'acide acétique. L'emploi du tétrachlorure s'impose au contraire dans le cas de certains composés, tels que les phénols, qui donnent avec le sulfocyanogène des dérivés de substitution; l'acide sulfocyanique mis en liberté polymérise le sulfocyanogène en milieu acétique. Enfin, pour la préparation des dérivés sulfocyanés, il y a intérêt à utiliser un solvant suffisamment volatil (éther ou tétrachlorure de carbone).

Détermination des indices de sulfocyanogène.

Bien que les solutions de sulfocyanogène se conservent environ pendant huit jours, il est préférable, pour la bonne marche des expériences, de les préparer au moment du besoin. Une prise d'essai de substance comprise entre 0,3 g. et 0,10 g. suivant son indice probable et suivant la concentration de sulfocyanogène est pesée exactement dans une petite ampoule que l'on introduit dans un flacon de 250 cm³ environ bouchant à l'émeri. On ajoute 10 cm³ de réactif pour les solutions 2 N/3 et 20 cm³ pour les solutions N/10. On brise l'ampoule et on laisse en contact vingt-quatre heures (en réalité, le temps nécessaire à la fixation du sulfocyanogène varie avec chaque substance; mais il est au plus égal à vingt-quatre heures). On ajoute alors 15 cm³ d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à 10 % dans le premier cas, ou 7 cm³ d'une solution alcoolique au même titre dans le second cas. L'iode libéré est titré avec la solution N/10 de S₂O₃Na₂.

Un essai identique est effectué dans les mêmes conditions avec la solution de sulfocyanogène.

Soit N cm³ trouvé pour l'essai témoin, n cm³ pour le premier essai, x le poids de substance mis en expérience, $\frac{(N - n) \times 1,27}{x}$ donne l'indice de sulfocyanogène exprimé en grammes d'iode fixé par 100 g. de substance.

Préparation des dérivés sulfocyanés.

Le procédé qui a été utilisé le premier, pour obtenir des sulfocyanocarbures, consiste à effectuer une double décomposition entre un sulfocyanate alcalin ou du sulfocyanate d'ammoniaque, en solution aqueuse ou alcoolique, et le dérivé halogéné d'un carbure.



Kaufmann¹⁶ isole par ce procédé la sulfocyno-antipyrine, von Braun et Lemke¹⁷ le disulfocyno-butène.

C'est Söderbäck qui prépara le premier des sulfocyno-carbures à partir du sulfocyanogène libre. Il obtint ainsi le parasulfocyanophénol sans l'identifier avec certitude, la parasulfocyanoniline et quelques autres dérivés. Kaufmann¹⁸ obtint de la même façon les dérivés sulfocyanés de l'éthylène et du styrolène. Tandis que Söderbäck effectue la réaction à la température de 0°, Kaufmann opère à la température ordinaire et quelquefois même à l'ébullition, ce qui conduit à des résultats identiques. Müller et Freytag¹⁹, en faisant passer un courant gazeux de butadiène dans une solution éthérée de sulfocyanogène, isolèrent le 1,4-disulfocyno-butène identique à celui de von Braun.

Afin d'obtenir une sulfocyanation complète du carbure et éviter qu'un excès de ce dernier, n'ayant pas réagi, ne se trouve pas mélangé au dérivé sulfocyané, il est nécessaire d'utiliser un excès de sulfocyanogène.

Dans ce but, la solution de ce dernier est titrée comme il a été indiqué, 1 cm³ de S₂O₃Na₂ correspondant à 0,0058 g. de sulfocyanogène. On met en expérience une quantité de carbure en nature s'il est liquide, en solution s'il est solide, égale au 4/5 de la quantité théorique.

Dans ces conditions la sulfocyanation est totale. On laisse en contact vingt-quatre heures. Tantôt le sulfocyanocarbure précipite à l'état cristallisé mélangé à du sulfocyanogène polymérisé. On le recueille sur un filtre sans pli et on le purifie par dissolutions et recristallisations successives. Tantôt, au contraire, le dérivé sulfocyané reste dissous; le solvant est évaporé dans le vide en présence d'acide sulfurique. Si le résidu est solide, on le purifie comme précédemment; s'il est liquide, on s'assure en le refroidissant au-dessous de 0°, qu'il

16. KAUFMANN et LIEPE, *Berr.*, 1923, t. 56, p. 2514.

17. VON BRAUN et LEMKE, *loc. cit.*

18. KAUFMANN, *Ber.*, 1926, t. 59, p. 187.

19. MULLER et FREYTAG, *Ber.*, 1922, t. 55, p. 3549.

est bien incristallisable, on le dissout plusieurs fois dans l'éther, jusqu'à obtention d'un liquide complètement miscible avec ce solvant.

J'ai essayé d'utiliser l'acide acétique comme solvant; au bout de vingt-quatre heures on neutralise avec du carbonate de sodium et on précipite le dérivé sulfocyané par l'eau. L'acide acétique a été remplacé par le dioxane, solvant qui est neutre et anhydre comme l'éther. De plus, il est miscible à l'eau. Ces procédés ne présentent aucun avantage et nécessitent au contraire des manipulations supplémentaires.

Analyse des dérivés sulfocyanés.

L'indice de sulfocyanogène permet de supposer la constitution d'un sulfocyanocarbure; celle-ci devra toutefois être vérifiée par le dosage du soufre qui peut être effectué par la méthode de Carius. Ce dosage peut être pratiqué plus simplement de la façon suivante. Une prise d'essai comprise entre 0,10 g. et 0,30 g. est dissoute à l'ébullition, dans un ballon à large ouverture, dans 10 cm³ d'acide azotique en présence de 1 g. de nitrate de potassium. On laisse refroidir et on laisse en contact pendant douze heures. Le ballon est recouvert d'un entonnoir, et on chauffe pendant deux heures. On évapore l'acide azotique, on en ajoute encore 10 cm³, on évapore à nouveau. On dissout le résidu dans de l'eau distillée, on alcalinise avec de l'ammoniaque, puis on acidifie avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique; le sulfate de potassium, qui a pris naissance est précipité à l'état de sulfate de baryum par addition d'une solution de chlorure de baryum à 10 %.

1 g. de sulfate de baryum $\rightarrow$ 0,24899 g. (SCN)₂

Plusieurs dosages ont été effectués d'après cette méthode comparativement à la méthode de Carius; les résultats obtenus sont rigoureusement identiques.

DEUXIÈME PARTIE

Réactions d'addition du sulfocyanogène par les carbures éthyléniques

Le sulfocyanogène est susceptible de se fixer sur les doubles liaisons des carbures éthyléniques, pour donner des dérivés saturés. Il présente l'avantage sur les halogènes de ne jamais donner de dérivés de substitution. Il résulte qu'on possède là un moyen commode et précis pour mesurer la non saturation des dérivés éthyléniques. Dans ce but, en effet, on cherche toujours à fixer sur la ou les doubles liaisons un élément convenablement choisi. On peut s'adresser d'abord à l'hydrogène ou encore aux halogènes. Le chlore a été employé à l'état gazeux. (Goswami et Basu¹ lui préfèrent l'acide hypochloreux.)

Le brome a été également utilisé à l'état gazeux par Rossmann²; Rupp et Brachmann le préparent extemporanément par action d'un acide sur un mélange de bromure et de bromate, Volmar et Samdahl³ le font réagir à l'état liquide à la température de -10° et titrent l'acide bromhydrique formé.

De tous les halogènes, c'est l'iode qui a reçu le plus grand nombre d'applications, soit à l'état pur, d'après la méthode

1. GOSWAMI et BASU, *Analyst.*, t. 59, p. 533.

2. ROSSMANN, *Chem. Tagung*, Munich, 1936; *Les matières grasses*, nov. 1936 p. 1097.

3. VOLMAR et SAMDAHL, *J. Pharm. Chim.*, 1928, t. 7, p. 106; *B. S. C.*, 1925, t. 39, p. 1505; — VOLMAR et WAGNER, *B. S. C.*, 1935, t. 2, p. 826; — WAGNER, *Th. Un. Pharm.*, Strasbourg, 1934.

de Margosches, Hinner, et Friedmann⁴, soit à l'état de chlorure comme l'ont préconisé Hübl et Wijs⁵; Bøesenken et Gøelber⁶, puis Delaby et Charronat⁷, favorisent la fixation par addition de chlorure de mercure-I. Hanus⁸ s'adresse au bromure d'iode qui semble donner de meilleurs résultats. L'oxygène, lui aussi, est capable de s'additionner aux doubles liaisons. Holde⁹ signala en 1923 l'indice d'oxygène, qui ne peut cependant remplacer l'indice d'iode. Meerwein¹⁰ oxyde les éthyléniques par l'acide perbenzoïque. Le permanganate n'a été utilisé, jusqu'à maintenant, qu'au point de vue qualitatif. L'ozone permet également de doser la non saturation d'un composé organique, non par l'augmentation de poids, (nombre d'ozone) comme l'avaient proposé Molinari et Fenaroli¹¹, mais par l'établissement de courbes d'ozonisation suivant la technique de G. Brus¹².

Le nombre assez considérable des méthodes utilisées est une preuve des difficultés auxquelles on se heurte, lorsqu'on veut déterminer les doubles liaisons. Cela est dû à plusieurs causes. D'abord, certaines méthodes demandent une installation spéciale; c'est le cas de l'hydrogène et de l'ozone. D'autre part, la réaction d'addition peut ne pas être totale; lorsque les doubles liaisons sont conjuguées, l'hydrogène ne se fixe, en général, qu'à raison de H_2 pour deux doubles liaisons.

Enfin, il se produit souvent des réactions secondaires qui conduisent à des résultats erronés. L'hydrogène réduit certains groupements, aldéhydique et cétonique par exemple. Dans le cas des halogènes, il se superpose souvent à la réaction d'addition une réaction de substitution.

4. MARGOSCHES, HINNER et FRIEDMANN, *Zeit. für Angw. Chem.*, 1924, p. 34.

5. HUBL, *Dingl. Polyt. Journal*, 1884, t. 253, p. 281; — WIJS, *Ber.*, 1898, t. 31, p. 150.

6. BØESENKEN et GØELBER, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, t. 46, p. 158.

7. DELABY et CHARRONAT, *B. S. P.*, 1928, t. 35, p. 692.

8. HANUS, *Ziel. Fur Chem.*, 1901, t. 4, p. 913.

9. HOLDE, *Chem. Umschau*, 1922, t. 30, p. 185; *Chimie et Industrie*, 1923, t. 4, p. 115.

10. MEERVEIN, *G. Pr.*, 1926, t. 9, p. 113.

11. MOLINARI et FENAROLI, *Ber.*, 1906, t. 29, p. 2737.

12. G. BRUS et PEYRESBIANQUES, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 501 et 685.

Kaufmann a eu l'idée d'utiliser la fixation du sulfocyanogène au dosage des doubles liaisons; il étudia notamment le dosage des carbures non saturés, contenus dans certaines huiles animales et végétales. Serebrovski et Solovieca¹³, puis Gardner, Pribyl et Weinberger¹⁴ titrèrent par la méthode sulfocyanométrique la non saturation de l'acide abiétique, des colophanes et de la gomme laque. Enfin, Krassilchik généralisa la méthode sulfocyanométrique en l'appliquant à de nombreux carbures éthyléniques; il montra que la fixation du sulfocyanogène ne s'accompagne jamais de substitution. Je me suis proposé d'étudier la fixation du sulfocyanogène dans quelques cas particuliers, les carbures à doubles liaisons conjuguées, les carbures terpéniques et en particulier le pinène, les acides résiniques, auxquels se trouvent adjoindues les colophanes.

De plus dans ces chapitres se trouvent décrits quelques sulfocyanocarbures.

13. SEREBROVSKI et SOLOVIECA, *J. Prikladn.*, 1931, t. 3, p. 1191, 1206.

14. *Loc. cit.*

CHAPITRE PREMIER

ETUDE DE QUELQUES DÉRIVES SULFOCYANÉS

I. Dérivés des carbures monoéthyléniques.

Tout ce qui concerne la détermination des indices de sulfocyanogène de ces carbures a été exposé en détail par Krassilchik; j'ai complété ces recherches en isolant quelques dérivés. Kaufmann¹⁵ avait déjà préparé le 1.2-disulfocyanéthane en faisant passer un courant d'éthylène dans une solution étherée de sulfocyanogène. Il obtint également le disulfocyanostyrolène. Mes recherches ont porté sur les homologues supérieurs de l'éthylène, sur le styrolène et sur quelques carbures cycléniques.

1° Dérivés des carbures éthyléniques.

a) *Disulfocyanopenlane ou*
disulfocyno - triméthyl - éthane. $C_5H_{10}(SCN)_2$.

Ce composé est obtenu à partir du triméthyl éthylène pur, possédant les constantes suivantes.

Ebu	=	37°	d_4^4	=	0.49
Indice de $(SCN)_2$ théorique	=	363,85			
Indice trouvé	=	361,86			

3 g. de carbure ont fourni 5 g. de dérivé sulfocyané.

Ce disulfocyno-pentane est un liquide huileux, jaune clair; tous les essais destinés à le faire cristalliser ont échoué : préparation à 0°, refroidissement de l'huile dans la neige car-

15. KAUFMANN et LIEPE, *Ber. d. Pharm. G.*, 1923, t. 33, p. 139.

bonique, précipitation par l'eau de sa solution dans le dioxane. Il est soluble dans les solvants organiques : chloroforme, tétrachlorure de carbone, benzine, acétone; mais insoluble dans l'eau, même à l'ébullition.

Ses constantes sont les suivantes :

$$\begin{aligned}d_4^{20} &= 1,1478 \\n_D^{20} &= 1,5476\end{aligned}$$

Le poids moléculaire déterminé par cryoscopie est de 186,95. (Théorie : 186).

0,1414 g. de substance ont donné 0,3480 g. de SO_4Ba ;
d'où S % trouvé = 33,94
calculé = 34,4

La réfraction moléculaire, d'après la formule de Lorentz et Lorenz, est égale à 51,35.

Pour calculer la réfraction moléculaire, par addition des réfractions atomiques, il faudrait connaître la réfraction atomique du soufre ou du sulfocyanogène.

D'après Dixon et Taylor¹⁶, la réfraction du sulfocyanogène dans les sulfocyanates métalliques est égale à 23,4 ce qui correspondrait à 17,864 pour la réfraction atomique du soufre.

Nazini et Costa¹⁷ lui attribuent pour divers composés organiques, notamment les thiols une valeur qui varie entre 7,4 et 8,2.

Dans le cas particulier du disulfocyanopentane, si on retranche de la réfraction moléculaire trouvée (51,35), la réfraction due aux atomes de carbone et d'hydrogène seulement (23,09), il reste 28,26, qui serait la réfraction due à 2 SCN, soit 14,13 pour 1 SCN. En déduisant de ce chiffre la réfraction due à CN (5,536), il reste pour le soufre 8,594. Ce chiffre est voisin de celui de Nasini et Costa.

J'ai calculé de la même façon la réfraction atomique du

16. DIXON et TAYLOR, *J. Chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 927.

17. NAZINI et COSTA, *Zeit. Phys. chem.*, 1892, t. 9, p. 638.

soufre dans différents dérivés sulfocyanés qui seront étudiés au cours de ce travail. Voici les chiffres obtenus :

Disulfocyanooctane.....	8,512
Disulfocyanocyclohexane	8,515
Disulfocyanoindène.....	8,564
Disulfocyanocyclopentène.....	8,538
Disulfocyanoisoprène.....	8,573
Disulfocyanopinène.....	8,63
Dérivé sulfocyané du p. crésol.....	8,609
Alcool disulfocynoallylique	8,7

La concordance entre ces différentes valeurs est satisfaisante, et on peut dès lors admettre pour valeur de la réfraction atomique du soufre la moyenne de ces résultats, soit 8,569, et 14,105 pour SCN.

Pour les autres sulfocyno-carbures la réfraction moléculaire sera calculée d'après ces données.

b) *Disulfocyno-octane*. $C_8H_{16}(SCN)_2$.

Obtenu à partir de l'octène normal ($E_{bn} = 123^\circ$; $d_4^{20} = 0,7287$), ce dérivé se présente lui aussi sous forme d'une huile jaune incristallisable, présentant les mêmes solubilités que la précédente. 3 g. d'octène fournissent 4,5 g. de produit. Les constantes sont :

d_4^{20}	=	1,1800
n_D^{20}	=	1,5905
R. M. trouvée	=	65,04
calculée	=	65,15
PM trouvé	=	227,27
calculé	=	228
0,1382 g. de substance	→	0,2638 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé	=	27,61
calculé	=	28,02

c) *Disulfocyno-styrolène ou disulfocyno.1.2.phényl.2.éthane*. $C_8H_8(SCN)_2$.

Kaufmann obtenait ce dérivé soit par contact de six semaines, à froid, du styrolène avec une solution de sulfocyanogène dans le tétrachlorure, soit par chauffage du mélange au réfrigérant ascendant. Le liquide est traité par l'eau bouillante qui dissout le dérivé sulfocyané, lequel cristallise par refroidissement.

Or, j'ai obtenu ce même carbure par simple contact de vingt-quatre heures seulement à froid du styrolène (Ebn = 144°; $d_4^{17} = 0,9059$) et d'une solution étherée de sulfocyanogène; il se dépose des cristaux de disulfocyanostyrolène. Par concentration de la solution on peut isoler encore d'autres cristaux. Ils sont purifiés par dissolution à chaud dans un mélange de benzine, et d'éther d'où ils cristallisent par refroidissement. Avec 3 g. de styrolène j'ai obtenu 4,5 g. de cristaux purs, blancs, identiques à ceux de Kaufmann.

F	=	101°
PM trouvé	=	219
calculé	=	220
0,1524 g. de substance	→	0,3160 g. de SO ₄ Ba
d'où S % trouvé	=	28,62
calculé	=	29,09

2° Dérivés des carbures cycléniques.

Deux carbures ont été étudiés : le cyclo-hexène et l'indène.

a) *Disulfocyano-cyclo-hexène*. C₆H₁₀(SCN)₂.

Il est obtenu à partir du cyclohexène : (Ebn = 82°; $d_4^{20} = 0,8102$). 3 g. de carbure permettent de préparer 5 g. d'une huile jaune identique à celle précédemment décrite.

d_4^{20}	=	1,2230
n_D^{20}	=	1,5811
R. M. trouvée	=	53,61
calculée	=	53,72
PM trouvé	=	198,5
calculé	=	198
0,1601 g. de substance	→	0,3762 g. de SO ₄ Ba
d'où S % trouvé	=	32,32
calculé	=	32,77

b) *Disulfocyano-indène*. C₉H₈(SCN)₂.

Comme nous le verrons ultérieurement le sulfocyanogène ne réagit pas sur les carbures benzéniques. Dans la molécule

de l'indène la fixation a lieu sur la double liaison du noyau pentagonal. L'indène utilisé possédait comme constantes : $E_{bn} = 179^\circ$; $d_4^{20} = 1,04$.

$$\begin{array}{rcl} \text{Indice théorique} & = & 218,9 \\ \text{Indice trouvé} & = & 218,7 \end{array}$$

3 g. d'indène fournissent 4 g. de dérivé sulfocyané. Celui-ci se présente sous forme d'une huile jaune.

$$\begin{array}{rcl} d_4^{20} & = & 1,3840 \\ n_D^{20} & = & 1,6900 \\ \text{R. M. trouvée} & = & 63,90 \\ \text{calculée} & = & 63,97 \\ \text{P.M. trouvé} & = & 231,2 \\ \text{calculé} & = & 232 \\ 0,1299 \text{ g. de substance} & \longrightarrow & 0,2849 \text{ g. de SO}_4\text{Ba} \\ \text{d'où S \% trouvé} & = & 28,04 \\ \text{calculé} & = & 27,58 \end{array}$$

II. Dérivé des carbures diéthyléniques à doubles liaisons non conjuguées.

Les carbures diéthyléniques réagissent normalement avec le sulfocyanogène lorsque les doubles liaisons ne sont pas conjuguées.

J'ai étudié la fixation du sulfocyanogène sur le diallyle ou 1-5 hexadiène : $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH} = \text{CH}_2$. ($E_{bn} = 59^\circ$; $d_4^{20} = 0,6895$). L'indice montre que 4 SCN sont normalement fixés par ce carbure.

$$\begin{array}{rcl} \text{Indice théorique} & = & 619,51 \\ \text{Indice trouvé} & = & 618,55 \end{array}$$

Le dérivé tétra-sulfocyané a pu être isolé.

Tétra-sulfociano.1.2.5.6.hexane. $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{SCN})_4$.

Une solution étherée de diallyle (1-5 hexadiène) est mélangée avec une solution étherée de sulfocyanogène; au bout de quelques heures, il se dépose des cristaux blancs, peu solubles

à froid dans les différents solvants, solubles dans les solvants organiques à l'ébullition. On les purifie par dissolution à chaud dans l'éther d'où ils cristallisent par refroidissement. Ils fondent à 134°-136°. 2 g. de diallyle conduisent à 5,5 g. de dérivé tétrasulfocyané.

0,1200 g. de substance $\longrightarrow$ 0,3502 g. de SO_4Ba

d'où S % trouvé = 40,13

calculé = 40,76

CHAPITRE II

FIXATION DU SULFOCYANOGENÈ PAR LES CARBURES A DOUBLES LIAISONS CONJUGUÉES

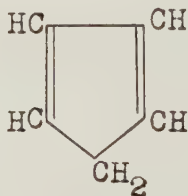
L'étude de la fixation du sulfocyanogène par cette catégorie de carbures présente un intérêt particulier.

Bruson et Calvert¹⁸, puis Krassilchik¹⁹ ont constaté que l'isoprène ne fixe qu'une molécule de sulfocyanogène pour ses deux doubles liaisons. Müller et Freytag²⁰, faisant réagir le sulfocyanogène sur le butadiène n'isolèrent qu'un dérivé disulfocyané : le 1.4-disulfocyno-butène.

Ce sont des cristaux jaunes : $F = 83^{\circ}5$.

Les essais effectués sur d'autres carbures, cyclo-pentadiène, phellandriène, terpinène, n'ont fait que confirmer les résultats obtenus par ces auteurs.

Le **cyclopentadiène** a été préparé à partir de son dimère



par chauffage avec de l'acide sulfurique concentré, et distillation. On recueille la portion qui passe à $+ 42^{\circ}$, et de $d = 0,90475$. On purifie par distillations successives, le car-

18. BRUSON et CALVERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 1735.

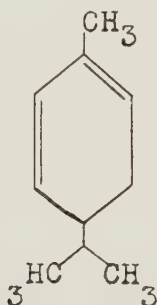
19. KRASSILCHIK, *Ann. Comb. liquides*, 1935, p. 937.

20. *Loc. cit.*

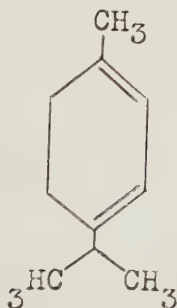
bure ainsi obtenu, se polymérisant très rapidement, doit être utilisé aussitôt que possible après sa préparation.

L'isoprène (Ebn = 37° ; $d_4^{20} = 0,6823$) a été purifié par distillation du produit commercial.

L' α -phellandrène : par distillation du phellandrène brut on recueille la fraction distillant à 173° constituée par de l' α -phellandrène, $d_4^{20} = 0,8558$.



Enfin **le terpinène** a été retiré de l'essence de marjolaine. C'est un mélange des α et γ terpinènes, où domine le premier.



(Ebn = 179° .; $d_4^{20} = 0,846$). N'ayant qu'une très petite quantité de terpinène à ma disposition, il m'a été impossible de préparer son dérivé sulfocyané comme je l'ai fait pour les autres carbures.

I. J'ai d'abord étudié la fixation du sulfocyanogène sur ces carbures avec une solution 2N/3. Le tableau suivant montre la marche de la réaction en fonction du temps.

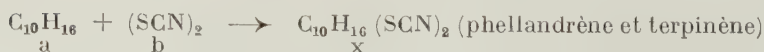
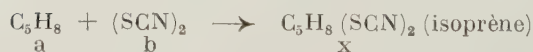
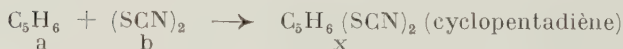
Temps	Cyclopentadiène	Isoprène
15 minutes	350,90	346,36
30 —	361,75	362,30
1 heure.....	382,87	372,6
Théorie pour 2 SCN	384,84	373,52

Temps	α phellandrène	α terpinène
1 heure.....	110,97	106,98
2 heures	121,22	117,95
8 —	131,45	128,06
15 —	160,02	158,86
24 —	186,06	185,96
Théorie pour 2 SCN.....	186,76	186,76

Ces chiffres permettent de construire la courbe de vitesse de fixation du sulfocyanogène sur les carbures. On porte en abscisse les temps exprimés en minutes, en ordonnées la valeur des indices (fig. I, II, III, IV).

Si la réaction est bimoléculaire, la constante de vitesse sera donnée par la formule :

$$K = \frac{1}{t(a-b)} \text{ Log } \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$



	Temps en minutes	a	b	x	$K \times 10^3$
Cyclo- pentadiène	15 minutes	0,045	0,22	0,0409	834,3
	30 —			0,0422	488,4
	60 —			0,0447	455,6
Isoprène	15 minutes	0,055	0,237	0,0508	818,1
	30 —			0,0532	553,9
	60 —			0,0547	440,4
α phellandrène	60 minutes	0,066	0,277	0,0388	55,48
	120 —			0,0427	32,96
	480 —			0,0462	9,63
	900 —			0,0564	8,54
	1.440 —			0,0656	5,52
α terpinène	60 minutes	0,066	0,277	0,0377	53,3
	120 —			0,0416	32,87
	480 —			0,0452	9,64
	900 —			0,0561	8,80
	1.440 —			0,0656	5,59

La marche de la réaction n'obéit donc pas à cette loi.

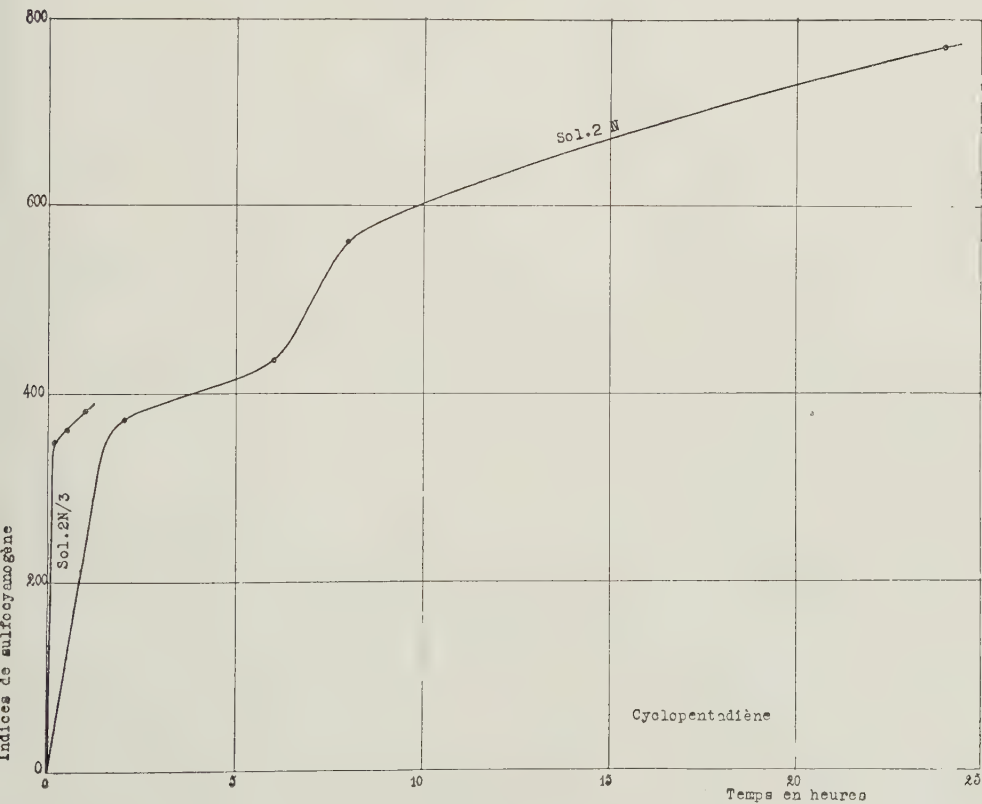


FIGURE I

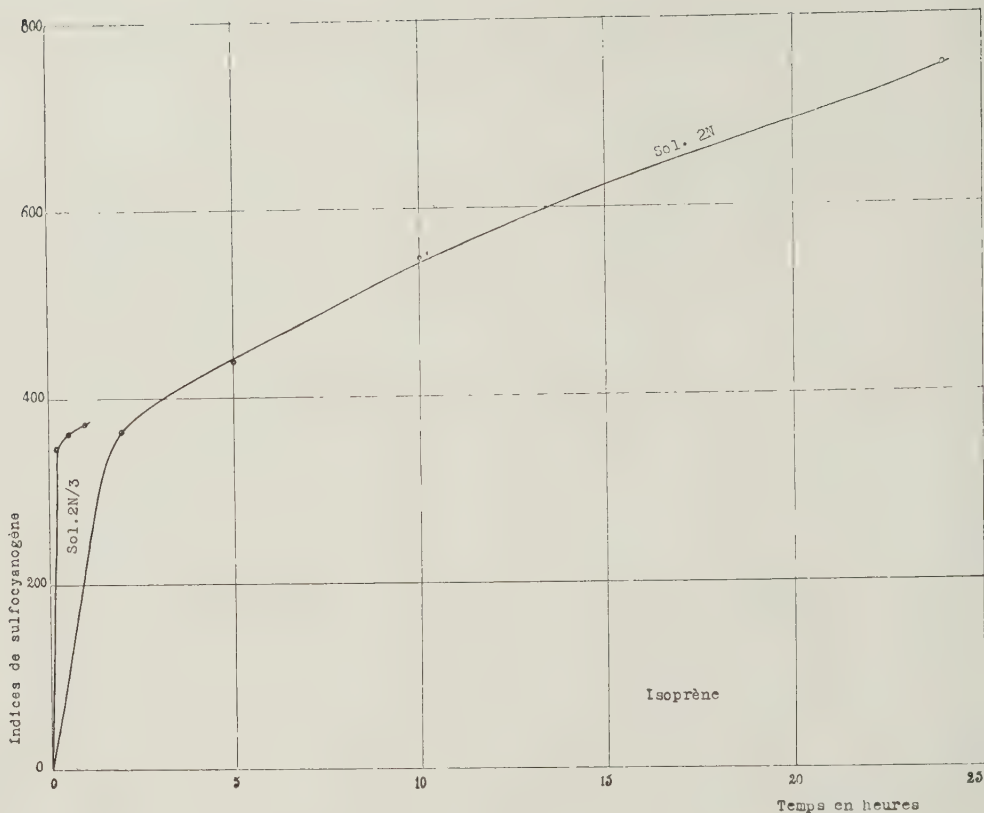


FIGURE II

Dans tous les cas étudiés, la fixation du sulfocyanogène est très rapide au début pour diminuer par la suite. Ce phénomène a été observé par Krassilchik pour divers carbures, notamment le β -octène, l'heptadécène, l' α -duodécène.

Ainsi donc, tous les carbures étudiés ne fixent que 2 SCN pour deux doubles liaisons lorsqu'on utilise une solution de sulfocyanogène voisine de $2N/3$.

II. Si on augmente la concentration du sulfocyanogène, la fixation va beaucoup plus loin. J'ai utilisé une solution de sulfocyanogène à la concentration 2 N. Les indices obtenus permettent de construire les courbes correspondantes (fig. I, II, III, IV).

Temps	Cyclopentadiène	Isoprène	Phellandrène	Terpinène
2 heures.....	373,4	364,06	129,23	127,34
5 —	434,87	403,57		
8 —	561,87	544,68	211,28	205,32
15 —			234,69	230,51
24 —	770	745	312,51	293,71
Théorie pour 4 SCN	769,69	747,05	373,52	373,52

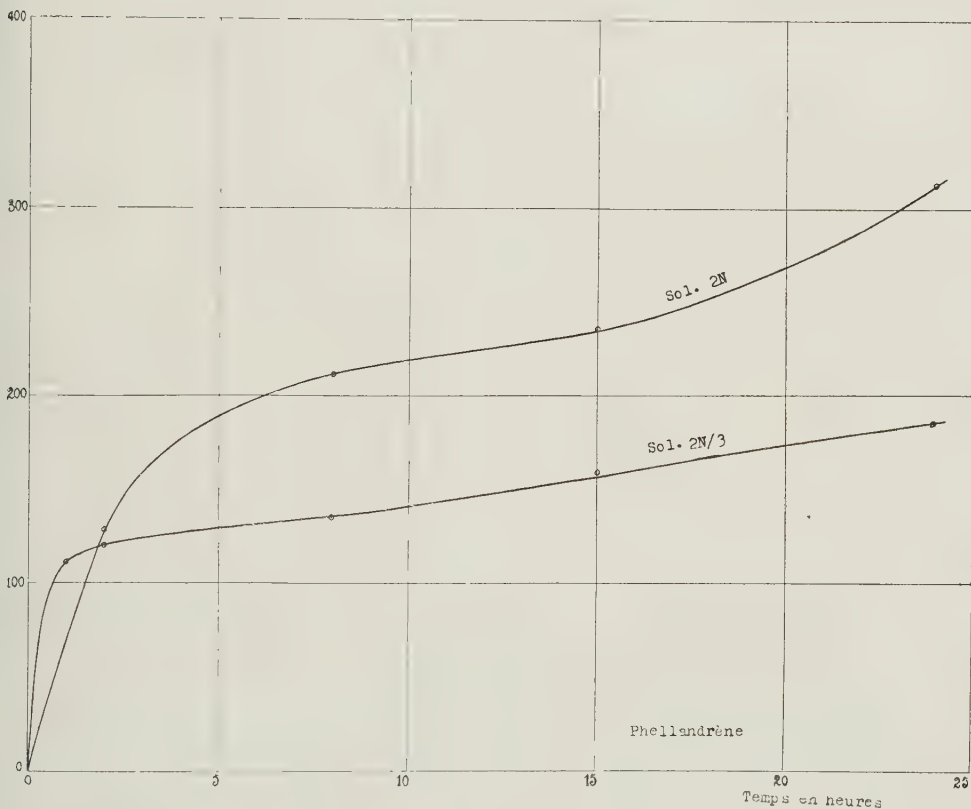
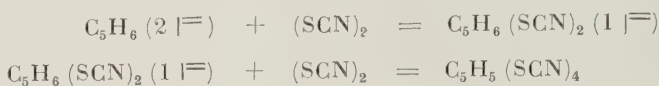


FIGURE III

En solution 2 N, les deux doubles liaisons du cyclopentadiène et de l'isoprène sont totalement saturées par le sulfo-
cyanogène. Pour le phellandrène et le terpinène la fixation
n'est jamais complète, mais elle est bien supérieure à celle
obtenue avec une solution 2 N/3.

On peut avoir affaire, dans ce cas-là, à une réaction résultant de la superposition des deux réactions bimoléculaires.



La constante K serait alors calculée par l'équation précédemment indiquée, soit K_1 .

Il se peut aussi que la réaction soit dimoléculaire.



L'équation de vitesse de réaction est :

$$\frac{dx}{dt} = k (a - x) (b - 2x)^2$$

L'intégration donne :

$$K_2 = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{(b - 2a)^2} \times \text{Log} \left(\frac{a (b - 2x)}{b (a - x)} \right) + \frac{2x}{b (2a - b) (b - 2x)} \right]$$

	Temps en minutes	a	b	x	$K_1 \times 10^3$	$K_2 \times 10^3$
Cyclo- pentadiène	120	0,045	0,83	0,0217	6,70	9,19
	300			0,0253	3,37	4,64
	480			0,0328	3,35	4,65
Isoprène	120	0,055	0,83	0,0268	6,83	8,53
	300			0,0296	3,16	4,06
	480			0,04	3,36	4,80
α phellandrène	60	0,074	0,83	0,0255	4,31	5,47
	480			0,0417	2,14	2,82
	900			0,0463	1,36	1,82
α terpinène	60	0,074	0,83	0,0251	6,00	5,35
	480			0,0405	2,00	2,65
	900			0,0455	1,36	1,76

De ce tableau il résulte :

- 1° Que K_1 et K_2 ne possèdent pas de valeur constante.
- 2° Que les valeurs de K_1 et K_2 ne permettent pas de déter-

miner l'ordre de la réaction entre le sulfocyanogène et les carbures.

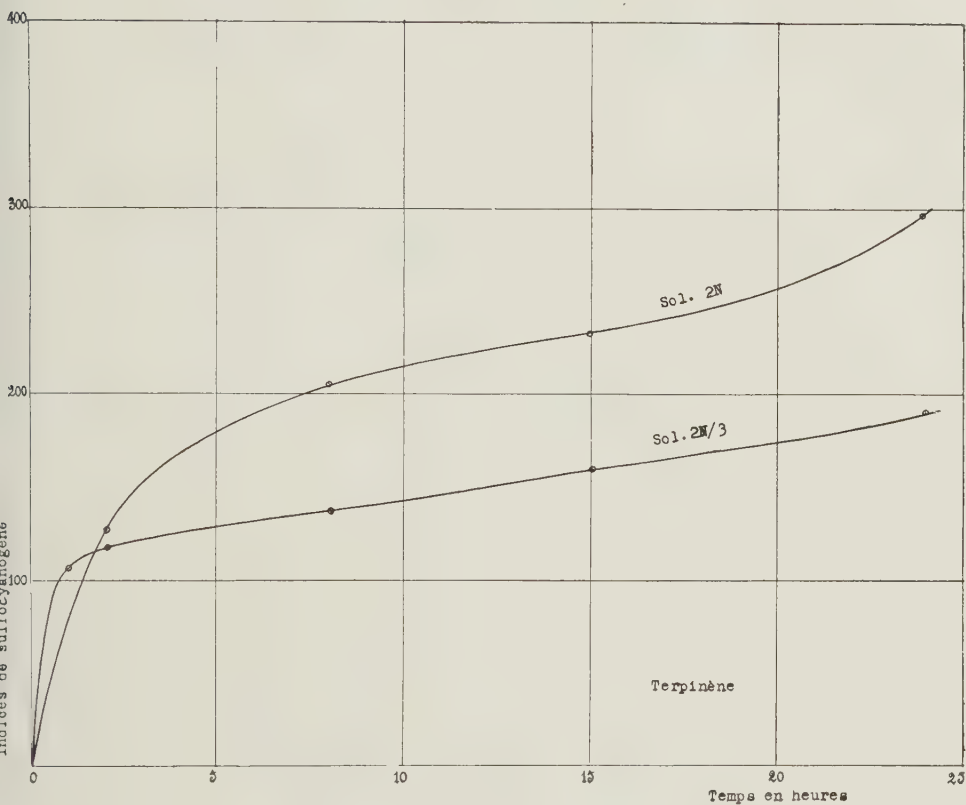


FIGURE IV

Il semble donc que le sulfocyanogène puisse servir à reconnaître la présence de doubles liaisons conjuguées. Si un carbure possédant deux doubles liaisons ne fixe que 2 sulfocyanogènes dans une solution 2 N/3, il sera vraisemblable de supposer que les doubles liaisons sont conjuguées. Le sulfocyanogène se comporte dans ce cas à la manière de l'hydrogène, ce qui est en accord avec la théorie des valences partielles de Thiele.

Lorsqu'on veut isoler les sulfocyanocarbures, on obtient le même composé, que l'on opère en solution 2N/3 ou en solu-

tion 2N. Il est donc permis de supposer que le dérivé tétra-sulfocyané est instable et se décompose facilement en dérivé disulfocyané, avec mise en liberté de sulfocyanogène :



Description de quelques dérivés sulfocyanés.

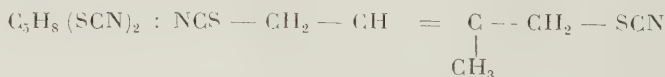
a) Disulfocyno-cyclo-pentène : $C_5H_6(SCN)_2$.

Il résulte de la fixation de 2 SCN sur la molécule du cyclopentadiène.

3 g. de carbure donnent 5,6 g. de produit. C'est une huile jaune clair incristallisable.

d_4^{20}	=	1,3416
n_D^{20}	=	1,6294
RM trouvée	=	48,15
RM calculée	=	48,63
0,1420 g. de substance	fournit	0,3645 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé	=	35,47
calculé	=	35,16

b) Disulfocyno-isoprène : c'est vraisemblablement le disulfocyno.1.4.méthyl.2.butène.2.



3 g. d'isoprène ont permis de préparer 6 g. de ce dérivé, qui est identique au précédent.

d_4^{20}	=	1,2185
n_D^{20}	=	1,5885
RM trouvée	=	50,34
calculée	=	50,83
0,1499 de substance	fournit	0,3751 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé	=	34,36
calculé	=	34,78

c) Disulfocyano α -phellandrène. $C_{10}H_{16}(SCN)_2$.

3 g. d' α -phellandrène donnent 4,50 g. de liquide huileux, identique au précédent.

$$d_4^{20} = 1,1664$$

$$M_D^{20} = 1,5778$$

$$\text{RM trouvé} = 71,509$$

$$\text{RM calculé} = 71,723$$

0,1302 g. de substance donne 0,2373 g. de SO_4Ba

$$\text{d'où S \% trouvé} = 25,13 \text{ g.}$$

$$\text{calculé} = 25,39 \text{ g.}$$

Tous ces dérivés sont obtenus comme il a été dit, quelle que soit la concentration de sulfocyanogène : 2 N/3 ou 2 N.

CHAPITRE III

FIXATION DU SULFOCYANOGENÈNE PAR LES TERPÈNES ET QUELQUES ACIDES RÉSINIQUES

a) Pinène.

$$\text{Ebn} = 155^{\circ}; \quad d_4^{15} = 0,8637; \quad (\alpha)_j = + 51^{\circ}01$$

Le pinène fixe le sulfocyanogène, comme le prévoit la théorie ainsi que l'a montré Krassilchik²¹.

Etude du dérivé disulfocyané du pinène. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{SCN})_2$.

J'ai isolé ce composé en mélangeant 3 g. de d-pinène avec une solution de sulfocyanogène dans le tétrachlorure de carbone. Le résidu d'évaporation de ce solvant a été purifié par dissolution dans l'éther. Il a été distillé sous une pression de 3 mm. Il passe, entre 105° et 107° , 4 g. d'un liquide coloré en jaune clair, possédant les constantes suivantes.

$$\begin{aligned} d_4^{20} &= 1,1245 \\ n_D^{20} &= 1,5401 \\ \text{RM trouvée} &= 70,112 \\ \text{calculée} &= 69,99 \\ (\alpha)_j &= 79,84 \\ (\alpha)_v &= 91,84 \\ \frac{(\alpha)_v}{(\alpha)_j} &= 1,15 \end{aligned}$$

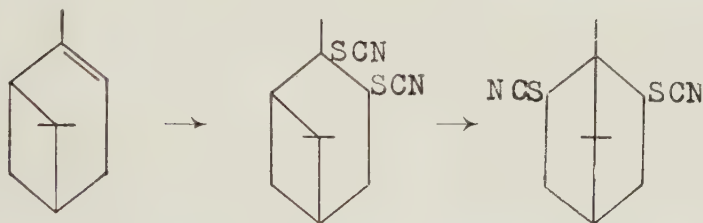
(le d. pinène conduit donc à un l. sulfocyano dérivé).

$$\begin{aligned} 0,1412 \text{ g. de substance a donné } 0,2561 \text{ g. de SO}^4\text{Ba} \\ \text{d'où S \% trouvé} &= 25,01 \\ \text{calculé} &= 25,39 \end{aligned}$$

21. *Loc. cit.*, p. 935, 964.

Ce composé disulfocyané a été soumis à l'hydrogénation au moyen de l'amalgame de sodium.

10 g. ont été traités par 600 g. d'amalgame à 1,25 % en milieu alcoolique acidifié par l'acide acétique. L'alcool a été distillé et le résidu soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau. On obtient ainsi un produit sublimable, possédant une odeur camphrée; j'ai pu isoler des petits cristaux blancs : par conséquent on ne se trouve pas en présence du pinane. Mais le rendement étant très faible je n'ai pu étudier d'une façon systématique les cristaux obtenus. Des recherches plus complètes mériteraient d'être effectuées à ce sujet. Il n'est cependant pas invraisemblable de supposer que la fixation du sulfocyanogène sur le pinène s'accompagne, comme celle du chlore, d'une isomérisation en dérivé du camphane : disulfocyno.2-6.camphane.



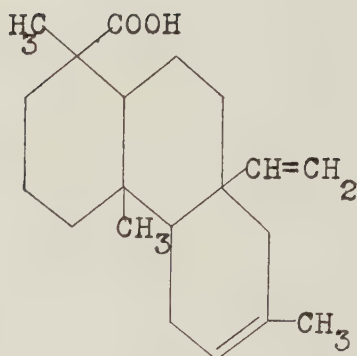
b) Acides résiniques.

J'ai déterminé les indices de sulfocyanogène d'un acide initial, l'acide dextropimarique, d'un acide colophanique l'acide abiétique, et enfin de l'acide pyro-abiétique qui résulte de l'isomérisation de ce dernier par chauffage à 190-200°.

1. Acide dextropimarique.

L'acide dextropimarique et l'acide abiétique se comportent de la même façon, vis-à-vis du sulfocyanogène. La constitution du premier établie par Ruzicka²² est la suivante :

22. RUZICKA, DE GRAF et MÜLLER, *Helv.*, t. 15, p. 1300, 1932.



Il fond à 211°. Sa formule montre deux doubles liaisons dans la molécule. Elles sont saturées toutes les deux par le sulfocyanogène. Son indice est égal 168,9 (théorie 168,21). J'ai déterminé la valeur de l'indice en fonction du temps, les résultats seront exposés avec ceux de l'acide abiétique (fig. V).

2. *Acide abiétique.*

Pour ce qui est de l'acide abiétique, des essais avaient été effectués par Gardner et par Solovieca²³, comme nous l'avons vu au début de ce travail, au sujet de l'acide abiétique et des colophanes.

La détermination des doubles liaisons de l'acide abiétique a donné lieu à de nombreux travaux, dont certains ont donné des résultats peu concluants. L'indice d'iode mesuré selon la méthode de Hübl, en faisant réagir une solution alcoolique d'iode en présence de Cl²Hg, augmente avec le temps comme l'a montré Johanson²⁴ et conduit à des chiffres beaucoup trop forts, par suite de la substitution de l'iode dans la molécule.

23. *Loc. cit.*

24. JOHANSON, *Arch. f. Min. Geol.*, 1917, t. 6, n° 19; *Monit. Scient.*, 1921, t. 11, p. 107.

Temps en heures	Indices d'iode
2	143
6	160
14,5	184
29	196
68	225

L'indice correspondant à la fixation de 4 I est égal à 168,21.

Ruzicka et Meyer en traitant l'acide abiétique, en solution acétique et à chaud, en présence de noir de platine, ont obtenu un acide tétrahydroabiétique, infirmant ainsi la conclusion de Tschugaeff et Teearu²⁵ qui n'avaient pu préparer qu'un acide dihydroabiétique. Cependant Wienhaus et Ruzicka ont montré que la fixation de 2 H est plus facile que celle de 4 H. De son côté Koritschoner²⁶ montra qu'une molécule d'acide abiétique fixe deux molécules d'acide bromhydrique. Par oxydation permanganique Lévy²⁷ isola un acide tétrahydroxyabiétique. Plus récemment Kraft²⁸ a appliqué à l'acide abiétique la méthode de Meerwein²⁹, déjà appliquée par Ruzicka. Elle consiste à oxyder l'acide abiétique par l'acide perbenzoïque en solution chloroformique. Kraft a reconnu que, dans ces conditions, l'acide abiétique fixe deux atomes d'oxygène, soit un atome par double liaison.

Rossmann³⁰, en faisant réagir de la vapeur de brome sur de l'acide abiétique, a pu fixer quatre atomes d'halogène sur la molécule.

Il résulte de tous ces travaux, que l'acide abiétique possède bien deux doubles liaisons.

On s'est préoccupé de connaître la place de ces deux doubles liaisons. Ruzicka et Bacon³¹ ont obtenu une combi-

25. TSCHUGAEFF et TEEARU, *Ber.*, t. 46, p. 1769; *Monit. Scient.*, 1916, t. 6, p. 151.

26. KORITSCHONER, *Zeit. f. angew. Chem.*, 1907, t. 20, p. 641; *Monit. Scient.*, 1908, p. 384.

27. LÉVY, *Ber.*, 1909, t. 42, p. 4305.

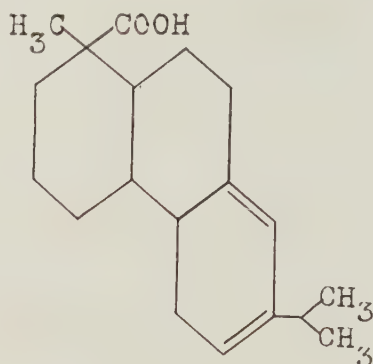
28. KRAFT, A., 1936, t. 524, p. 13.

29. *Loc. cit.*

30. ROSSMANN, *loc. cit.*

31. RUZICKA et BACON, *Helv.*, 1937, t. 20, p. 1542.

naison de l'acide abiétique avec l'anhydride maléique, (synthèse diénique de Diels et Adler). Ils en ont conclu que les doubles liaisons sont conjuguées et ont proposé la formule :



Wienhaus³² et ses collaborateurs ont confirmé ces résultats. Mais deux faits ont conduit Ruzicka³³ à modifier ces conclusions :

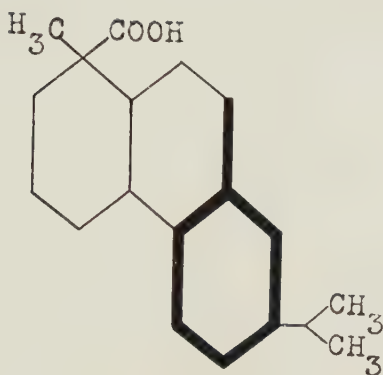
1° La combinaison maléique obtenue avec l'acide abiétique est la même que celle obtenue à partir de l'acide lévopimarique.

2° Cette combinaison d'addition ne s'obtient qu'à 150°, tandis que l'acide lévopimarique réagit à froid.

Aussi Ruzicka³³ et ses collaborateurs émettent l'hypothèse qu'il existe un équilibre entre l'acide abiétique et l'acide lévopimarique et que c'est grâce à cet équilibre que l'acide abiétique donne un dérivé d'addition avec l'anhydride maléique. Les doubles liaisons de l'acide abiétique pourraient, de ce fait, n'être pas conjuguées. Tout ce que l'on peut affirmer actuellement, c'est que leur place est limitée aux endroits indiqués par un trait gras dans la formule suivante :

32. WIENHAUS et SANDERMANN, *Ber.*, 1936, p. 2202.

33. RUZICKA, BACON, LUCKES et ROSE, *Helv.*, 1938, t. 21, p. 583.



Dans ces conditions il est intéressant de rechercher si les deux doubles liaisons de l'acide abiétique fixent deux SCN (liaisons conjuguées) ou 4 SCN (liaisons non conjuguées)³⁴.

L'acide abiétique qui a servi pour ces expériences répondait aux constantes données par Dupont³⁵.

$$\begin{array}{rcl} F & = & 173^{\circ} \\ (\alpha)_D & = & -104^{\circ} \end{array}$$

Après vingt-deux heures de contact entre l'acide et le sulfocyanogène, l'indice est égal à 169,33, ce qui signifie que les deux doubles liaisons ont été saturées, 4 SCN étant utilisées par une molécule d'acide abiétique.

(Indice théorique = 168,21).

Ce résultat est en contradiction avec celui de Serebrovsky et Solovieva, d'une part; de Gardner, Pribyl et Weinberger, d'autre part. D'après ceux-ci, l'indice serait compris entre 80 et 90°. Cette différence est due à la concentration des solutions de sulfocyanogène utilisées : tandis que les auteurs russes et américains emploient une solution N/10, j'ai employé une solution 2 N/3. Or, je me suis assuré qu'en solution N/10 le sulfocyanogène ne se fixe que partiellement sur l'acide abiétique. Les chiffres trouvés sont en accord avec ceux des auteurs précipités.

34. G. BRUS, P. MESNARD et L. GASZTOWTT. *B. S. C.*, 1937, t. 4, p. 816.

35. DUPONT, *B. S. C.*, 1924, t. 35, p. 1209.

J'ai étudié la vitesse de fixation du sulfocyanogène sur l'acide dextropimarique et sur l'acide abiétique. Voici les résultats obtenus :

Temps	Indices	
	Acide dextropimarique	Acide abiétique
30 minutes	21,06	88,9
3 h. $\frac{1}{2}$	82,5	120,95
7 h. $\frac{1}{2}$	121,25	133,04
15 h.	168,25	148,77
22 h.		169,33

Les courbes sont représentées fig. V.

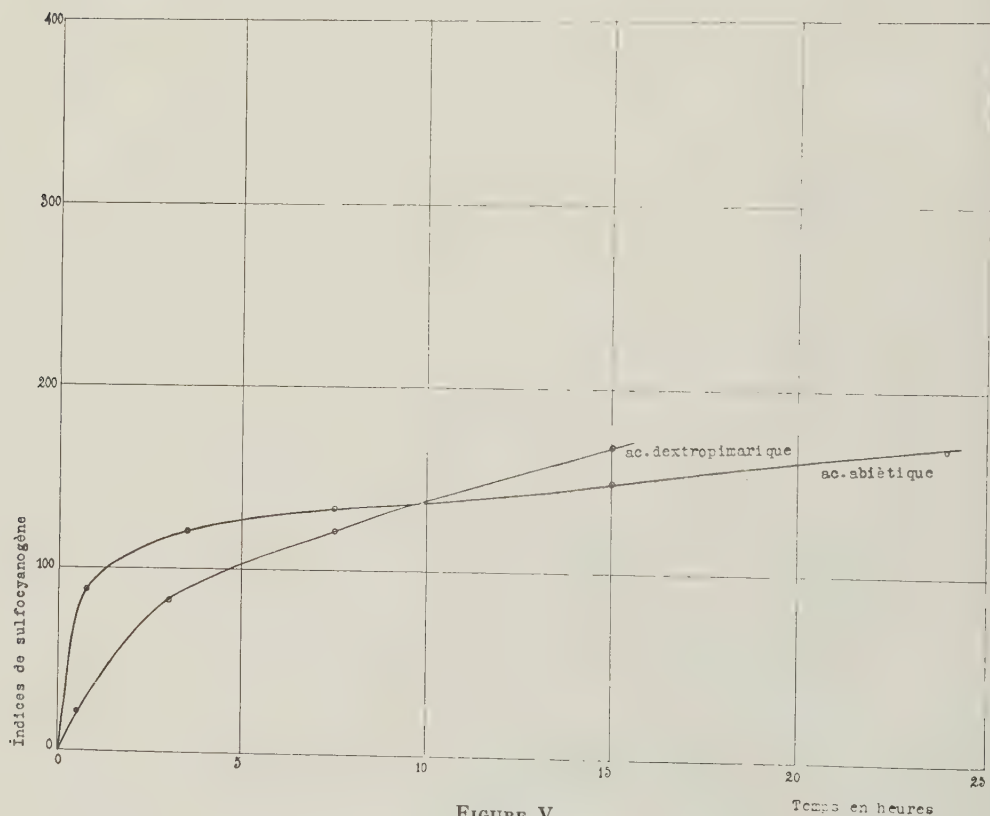


FIGURE V

Temps en heures

On peut envisager la réaction entre le sulfocyanogène et ses acides, soit comme une réaction bimoléculaire, soit comme une réaction trimoléculaire, et calculer la valeur de K d'après l'équation correspondante, comme il a été indiqué au sujet du cyclopentadiène (pages 24 et 28).

	Temps en minutes	a	b	x	$K_1 \times 10^3$	$K_2 \times 10^3$
Acide dextropimarique	30	0,0224	0,22	0,0028	20,8	94,41
	180			0,0109	17,3	85,94
	450			0,0161	13,45	70,49
Acide abiétique	30	0,0231	0,205	0,0121	83,18	451,8
	180			0,0165	30,6	175,34
	450			0,0182	17,81	104,66
	900			0,0204	9,9	76,32

K_1 , pas plus que K_2 , ne présente donc de valeur constante et ne permet pas là encore de conclure si la réaction est bi ou trimoléculaire. Cependant l'acide abiétique fixe 4 SCN comme l'acide dextropimarique. Or, on sait que, pour ce dernier, les doubles liaisons ne sont pas conjuguées. Il n'est donc pas invraisemblable de supposer qu'il en est de même pour l'acide abiétique, surtout si l'on considère que les carbures à doubles liaisons conjuguées ne fixent que 2 SCN.

Acide disulfocyno-abiétique.

Bien que les deux doubles liaisons de l'acide abiétique soient saturées par le sulfocyanogène, même en solution 2 N/3, je n'ai pu isoler qu'un dérivé disulfocyané, même si le sulfocyanogène est en fort excès par rapport à l'acide.

Ce dérivé a été purifié par dissolution dans l'éther, filtration et évaporation. 4 g. d'acide abiétique donnent un poids égal d'une masse semi-fluide :

$$\begin{aligned}
 (\alpha)_j &= -112^{\circ}4 \\
 (\alpha)_v &= -123^{\circ} \\
 \frac{(\alpha)_v}{(\alpha)_j} &= 1,09
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 0,1210 \text{ g. de substance donne } 0,1321 \text{ g. de } \text{So}_4\text{Ba} \\
 \text{d'où } \begin{array}{l} \text{S \% trouvé} = 15,04 \\ \text{calculé} = 15,31 \end{array}
 \end{aligned}$$

La fixation du sulfocyanogène sur l'acide abiétique ne permet donc pas de conclure si les doubles liaisons sont conjuguées ou non. D'après l'indice il semblerait qu'elles ne le sont pas. L'existence d'un seul dérivé disulfocyané rapproche au contraire l'acide abiétique du phellandrène et du terpinène.

3. *Acide pyroabiétique.*

L'acide pyroabiétique, étudié par Dupont, Dubourg, Fanica³⁶, est extrêmement rebelle aux réactions d'addition, en particulier à la fixation d'oxygène. Cette stabilité, vis-à-vis des agents oxydants, est d'ailleurs intéressante au point de vue pratique. Greth³⁷ suppose qu'une des doubles liaisons de l'acide abiétique migre dans la molécule pour devenir commune à deux noyaux, et serait ainsi moins active. Cet acide ne donne pas de nitrosochlorure, ni de nitrosite, comme l'a montré Dubourg.

Merckens³⁸ a indiqué qu'il ne fixe qu'une molécule d'acide bromhydrique. Enfin il ne se condense pas avec l'anhydride maléique.

D'après les recherches récentes d'Elmer, Fleck et Palkin³⁹, d'une part, de Ruzicka, Bacon, Sternbach et Waldmann⁴⁰, d'autre part, l'acide pyroabiétique serait un mélange de trois acides :

a) Acide dihydroabiétique;

b) Acide tétra-hydroabiétique;

d) Acide déhydroabiétique (ne possédant pas de liaison éthylénique, mais dans lequel le noyau inférieur est benzénique).

J'ai déterminé l'indice de sulfocyanogène de cet acide pyroabiétique, il est égal à 73,1, c'est-à-dire inférieur à l'indice théorique correspondant à la fixation du sulfocyanogène par une double liaison (84,1).

36. DUPONT et DUBOURG, 7^e Congrès Chimie Ind., 1937; — FANICA, *Bull. Inst. Pin*, n° 41 et 45.

37. GRETH, *Zeit. f. angew. Chem.*, 1934, t. 47, p. 827.

38. MERCKENS, *Dissertation*, Aix-la-Chapelle, 1931.

39. ELMER, FLECK et PALKIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, t. 60, p. 921.

40. RUZICKA, BACON, STERNBACH et WALDMANN, *Helv.*, 1958, t. 21, p. 594.

Etant donné que cet acide est un mélange et non un corps pur, on ne peut tirer de conclusion des réactions auxquelles il donne lieu.

4. *Colophanes*⁴¹.

De même que pour l'acide abiétique, la fixation du sulfocyanogène sur les colophanes a été étudiée par Serebrovski et par Gardner, et leurs collaborateurs. J'ai repris la question et j'ai comparé les indices d'iode et les indices de sulfocyanogène des colophanes. Les essais ont été effectués sur différents grades de colophane. Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus.

Grades	I A	I S	Ices de sulfocyanogène	Ices d'iode
7 A	166,6	172,6	154,95	132,08
3 A	166	172	153,67	
WW	163,7	168	154,94	
K	163,2	167,6	152,48	130,3
CD	162,9	175	134,62	129,03
Brai noir	162,4	165,2	191,97	135
7 A oxydé	162,4	173,6	147,5	

On voit que l'indice de sulfocyanogène varie dans le même sens que l'indice d'iode. Les valeurs respectives de l'indice de sulfocyanogène varient dans de plus larges limites que celles de l'indice d'iode pour les différents grades. L'indice de sulfocyanogène peut donc remplacer avantageusement ce dernier, en particulier pour reconnaître le degré d'oxydation d'une colophane.

Des mesures ont été effectuées pour une colophane 7 A abandonnée à l'air pendant trois mois. Son indice primitif était de 154,94. Après oxydation l'indice est tombé à 147,5. Il y a lieu de signaler l'anomalie que présente le brai noir. Son indice de sulfocyanogène est particulièrement élevé, et

41. G. BRUS, P. MESNARD et L. GASZTOWTT, B. S. C. 1937, t. 4, p. 1624.

m'a conduit à rechercher si la partie neutre de ce produit, c'est-à-dire l'insaponifiable, peut expliquer ce phénomène. Dans ce but j'ai traité le brai noir par un excès de solution alcoolique d'hydroxyde de potassium d'après les chiffres fournis par l'indice de saponification.

Après une ébullition d'une heure au bain-marie, l'alcool est évaporé, le résidu sec est repris par l'acétone qui ne dissout que l'insaponifiable. La solution acétonique est filtrée, le solvant évaporé; le résidu est constitué par les résines. L'indice de ce dernier est de 227,34. Il ne suffit pas seul à expliquer le chiffre trouvé pour le brai noir. On peut supposer qu'il existe dans le brai noir des produits à poids moléculaires < 302 , possédant des doubles liaisons, et résultant du cracking de la colophane.

De même que pour l'acide abiétique, les résultats qui viennent d'être indiqués sont en contradiction avec ceux des auteurs russes et américains précipités et ils le sont pour les mêmes raisons.

TROISIÈME PARTIE

Réactions de substitution du sulfocyanogène

CHAPITRE PREMIER

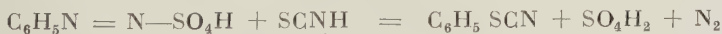
ACTION DU SULFOCYANOGENE SUR QUELQUES CARBURES BENZENIQUES. ACTION SUR LES PHENOLS, LES NAPHTOLS, ET LEURS ETHERS-OXYDES

Les carbures benzéniques, qui ne donnent avec les halogènes dans les conditions ordinaires que des dérivés de substitution, ne réagissent pas avec le sulfocyanogène; le benzène, le toluène, le cymène, possèdent un indice de sulfocyanogène égal à 0.

Il en est de même des carbures aromatiques : le phénantrène, le rétène ne réagissent pas avec le sulfocyanogène.

Recherches relatives à l'obtention du sulfocyanobenzène.

Ce composé a été préparé non par substitution directe, mais par les réactions suivantes : Billeter¹ l'obtint par action de l'acide sulfocyanique sur le sulfate de diazobenzène.



1. BILLETER, *Ber.*, t. 7, p. 1754.

Voir aussi : Gattermann et Hausknecht, *Ber.* t. 23, p. 739 (action du sulfocyanate cuivreux sur le sulfate de diazobenzène).

Söderbäck² isole le sulfocyanobenzène, des produits de la réaction du sulfocyanogène sur le mercure-diphenyl.



Billeter le prépara également par action du sulfophénolate de Pb sur le chlorure de cyanogène.



Le sulfocyanobenzène ou thiocyanate de phényle est un liquide incolore, bouillant à 232°.

J'ai essayé de préparer ce sulfocyanobenzène par action directe du sulfocyanogène sur le carbure, en faisant intervenir des catalyseurs chimiques et sous l'action des rayons ultra-violet (ou de la lumière solaire).

Différentes prises d'essai de 0,740 g. de benzène en solution dans l'acide acétique ont été mises en contact avec 10 cm³ de solution de sulfocyanogène 2 N/3, l'une étant maintenue à l'obscurité, l'autre exposée à la lumière solaire; une troisième a été soumise à l'action des rayons ultra-violet dans un ballon de quartz; une autre a été conservée à la lumière du laboratoire; enfin l'iode a servi de catalyseur dans une dernière expérience.

Dans tous les cas, le sulfocyanogène est dosé comme d'habitude, en fonction de l'iode libéré d'une solution aqueuse d'iode de potassium, cet iode étant titré avec une solution N/10 de thiosulfate de sodium.

Une prise d'essai témoin a été conservée, pour chaque cas, dans des conditions expérimentales identiques. Voici les résultats obtenus :

	S ² O ³ Na ² utilisé (en cm ³)	
	Témoin	C ₆ H ₆
Obscurité	58	57,2
Lumière solaire.....	50,7	50,2
U. V.	49,7	49,8
Catalyseur (I)	58,4	58,5
Lumière laboratoire	58	57,7

2. SODERBACK, *loc. cit.*

Ainsi donc le sulfocyanobenzène ne peut être en aucune façon obtenu par action directe du sulfocyanogène sur le carbure.

J'ai essayé d'obtenir ce dérivé par différents autres procédés.

1° Double décomposition entre le chlorobenzène ou le bromobenzène et le sulfocyanate d'ammonium.

11,25 g. de chlorobenzène ont été chauffés en tube scellé à l'autoclave à 110° avec 7,50 g. de sulfocyanate d'ammonium en solution aqueuse dans un premier essai, en solution alcoolique dans un autre. Par distillation, on isole seulement le chlorobenzène en quantités égales à celle qui a été mise en expérience.

L'emploi comme solvant de la pyridine, conduit également à un résultat négatif.

2° Double décomposition entre le chloro ou bromobenzène et un sulfocyanate métallique.



J'ai cherché à provoquer la réaction en utilisant un sulfocyanate dont le chlorure ou le bromure du métal soit insoluble. Le sulfocyanate de plomb répond à cette condition.

Les essais ont été effectués en tube scellés à l'autoclave à 110° en milieu alcoolique et pyridique. On recueille toujours un halogénobenzène inaltéré.

3° Action du sulfocyanate de sodium sur le benzènesulfonate de sodium.

Le benzonitrile que l'on peut considérer comme un cyanobenzène peut être obtenu par chauffage des benzènesulfonates alcalins avec CNK. J'ai essayé de préparer du sulfocyanobenzène en remplaçant le cyanure de potassium par du sulfocyanate de potassium.



Le sulfocyanogène ne réagit pas sur les carbures aroma-

tiques, il n'en est pas de même lorsqu'il y a dans le noyau un groupement OH ou un groupement NH_2 .

Ce groupement OH se trouve dans les phénols et les naph-
tols.

Action du sulfocyanogène sur les phénols³.

Indice de sulfocyanogène des phénols :

Si l'on fait réagir sur les phénols le sulfocyanogène en solution acétique, comme il a été indiqué dans tous les essais précédents, les indices trouvés conduisent à admettre une fixation assez considérable, qui s'accroît avec le nombre de fonctions phénoliques, comme le montre le tableau ci-dessous :

	Indices	Nombre de SCN disparus pour 1 molécule	Indice théorique correspondant
<i>Monophénols :</i>			
Phénol	401,67	3	405,31
Crésoles	336,17	3	352,77
Thymol	277,62	3 +	254
<i>Diphénols :</i>			
Pyrocatechine.....	933,68	8	923,63
Résorcine	988,14		
Hydroquinone	899,16		
<i>Triphénols :</i>			
Pyrogallol.....	2305,05	23	2318,25
Phloroglucine.....	2321,55		
Oxyhydroquinone ..	2282,22		

Si pour la mesure des indices on utilise une solution de sulfocyanogène non pas dans l'acide acétique, mais dans le tétra-

3. G. BRUS et P. MESNARD, *B. S. C.*, 1938, t. 5, p. 1603.

chlorure de carbone, les chiffres obtenus sont beaucoup plus faibles et, en ce qui concerne le phénol, ils concordent avec les résultats obtenus par Söderbäck.

Phénols	Indices	Indices théoriques correspondant à la disparition de :
Phénol	114,9	2 SCN = 270,21
Orthocrésol	135,8	» »
Métacrésol	187,4	2 SCN = 235,1
Paracrésol	135,8	» »
Thymol	170,7	» = 169,3
Pyrocatechine	225,7	» = 230,9
Résorcine	448,9	4 SCN = 461,8
Hydroquinone	444,5	» =
Pyrogallol	535,2	6 SCN = 604,7
Phloroglucine	553,0	» »
Oxyhydroquinone	493,8	» »

Il est permis de supposer, par analogie avec le phénol ordinaire, que le sulfocyanogène se substitue dans la molécule; la quantité de sulfocyanogène substituée représente la moitié de celle qui disparaît dans la réaction, l'autre moitié étant éliminée sous forme d'acide sulfocyanique.

- 1) $C_6H_5OH + (SCN)_2 = C_6H_4OH\,SCN + SCN\,H$
- 2) $C_6H_4(OH)_2 + 2(SCN)_2 = C_6H_2(OH)_2(SCN)_2 + 2\,SCN\,H$
- 3) $C_6H_3(OH)_3 + 3(SCN)_2 = C_6H_3(SCN)_3 + 3\,SCN\,H$

On voit par les résultats précédents que dans la plupart des cas la réaction entre le sulfocyanogène et les phénols n'est pas totale. L'étude des dérivés sulfocyanés correspondants permettra de préciser les résultats fournis par les indices.

A. Monophénols.

1° Phénol ordinaire : (F = 43°; Ebn = 183°.)

La réaction entre le sulfocyanogène et le phénol est incomplète comme le montrent les chiffres ci-après :

Temps	Indices
1 heure	6,06
4 heures	39,3
7 —	60,4
22 —	87,69
32 —	142,11

La courbe a été construite d'après les résultats (fig. VI).

p. sulfocyanophénol.

Söderbäck prépara ce composé par action du sulfocyanogène sur le phénol en solution dans le sulfure de carbone, à la température de 0°. Les cristaux jaunes obtenus étaient dissous dans l'eau bouillante et par refroidissement ils recristallisent sous forme de tables blanches: $F = 53^{\circ}\text{--}54^{\circ}$. J'ai obtenu ce composé par un procédé identique, mais en opérant à la température ordinaire et en remplaçant le sulfure de carbone par le tétrachlorure de carbone. Après contact de vingt-quatre heures le liquide est filtré pour séparer le sulfocyanogène qui s'est polymérisé, puis évaporé dans le vide. Il reste des cristaux que l'on purifie d'abord par dissolution dans l'éther, ensuite dans l'eau bouillante, d'où ils cristallisent par refroidissement.

3 g. de phénol ont fourni 2 g. de sulfocyanophénol. Il est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, il se dissout dans le tétrachlorure de carbone à l'ébullition.

0,1498 g. de substance donne 0,2269 g. de SO^4Ba
d'où S % trouvé = 20,82
calculé = 21,1

Constitution du sulfocyanophénol.

Par réduction au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, Söderbäck obtint le parathioxybenzène.



D'autre part il obtint le sulfocyanophénol par diazotation de la p.sulfocycanoaniline et ébullition du diazoïque en présence d'un alcali.

Action de l'hydroxyde de potassium sur le sulfocyanophénol.

1° J'ai soumis le sulfocyanophénol à la fusion alcaline; on obtient un mélange entièrement soluble dans l'eau. Si l'on fait passer un courant de vapeur d'eau dans la solution, on entraîne du phénol qu'il est facile de caractériser en le faisant cristalliser. Qualitativement on met en évidence dans la solution, du sulfate de potassium, du sulfocyanate de potassium et du cyanure de potassium.

Or, ces mêmes corps prennent naissance par action de l'eau sur le sulfocyanogène :



Par analogie on peut envisager la réaction de la façon suivante :



Cette réaction ne peut donc pas nous renseigner sur la constitution du sulfocyanophénol. Ce composé se comporte, à la fusion alcaline, d'une façon tout à fait différente des halogénophénols qui se transforment dans ces conditions en diphenols.

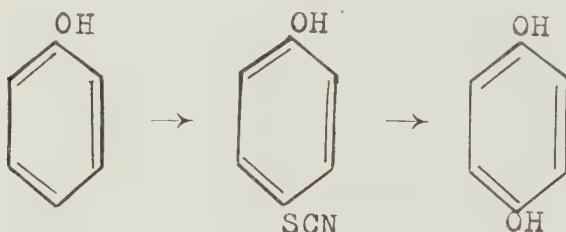
2° Je suis cependant parvenu à substituer un OH à SCN en traitant le sulfocyanophénol par une solution aqueuse de potasse concentrée, (50 g. HOK dissous dans 50 g. d'eau.)

1 g. de sulfocyanophénol a été traité par 3 cm³ de la solution d'hydroxyde de potassium, c'est-à-dire une quantité supérieure à celle prévue par l'équation :



Après un contact de vingt-quatre heures à la température ordinaire, on neutralise avec de l'acide chlorhydrique dilué et on épuise à l'éther. Il reste après évaporation du solvant 0,5 g. de cristaux blancs, $F = 173^{\circ}$. Le mélange avec l'hydroquinone ne donne pas de dépression du point de fusion.

Cette action de la potasse est générale pour tous les sulfocyanophénols. La substitution du sulfocyanogène par OH permet de déterminer leur constitution.



Action de l'hydrogène.

Nous venons de voir que, par action du zinc et de l'acide chlorhydrique, Söderbäck obtint le parathioxybenzène. J'ai hydrogéné 5 g. de sulfocyanophénol avec 400 g. d'amalgame de sodium; la réduction est totale et on retire de la solution 2 g. de phénol, tandis que l'on peut caractériser l'acide sulfocyanique par ses réactions.



2° Crésols.

La réaction entre le sulfocyanogène et les crésols n'est pas non plus totale; la courbe de vitesse de fixation a été établie (fig. VI) pour l'o. crésol d'après les indices suivants :

1 heure	=	21,0
4 heures	=	62,0
8 —	=	97,1
22 —	=	118,1
32 —	=	166,3

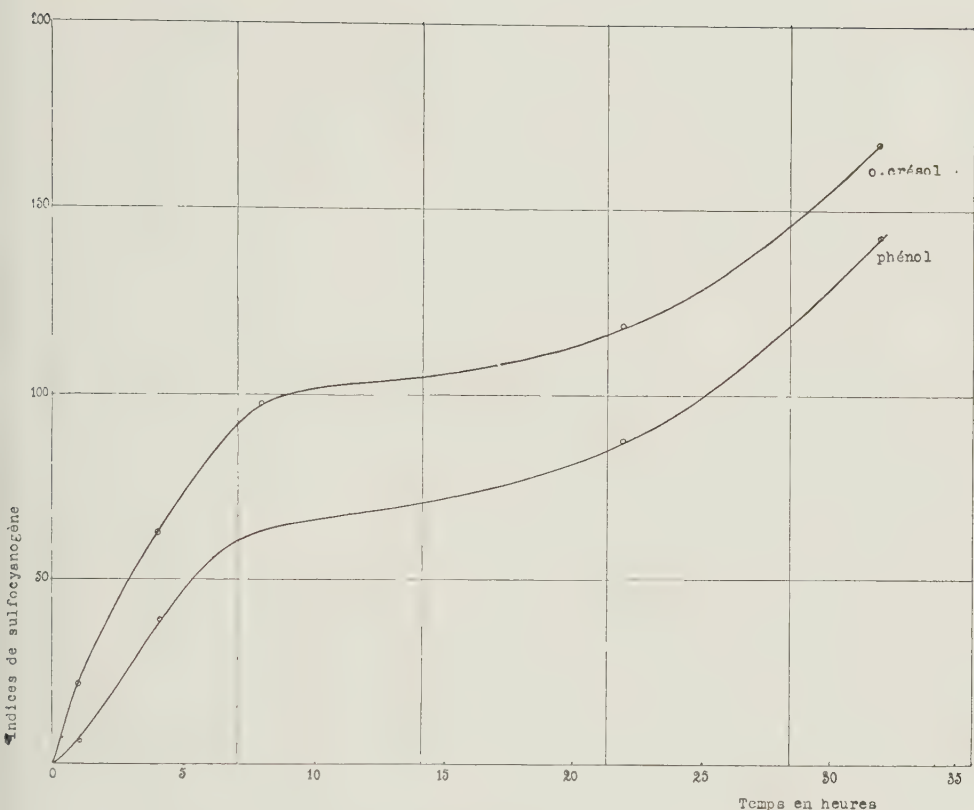


FIGURE VI

Les dérivés ont été préparés en faisant réagir le sulfocyanogène en solution dans le tétrachlorure de carbone sur les trois crésols.

Chacun d'eux donne un dérivé sulfocyané, avec un rendement identique.

a) o. crésol. (F = 31° Ebn = 188°).

sulfocyano 1.oxy 4.méthyl 5.benzène. $(\text{CH}_3)^5 \text{C}_6\text{H}_3 (\text{OH})^4 (\text{SCN})^1$

Il a été préparé comme le sulfocyanophénol; 3 g. ont fourni 1,7 g. de dérivé sulfocyané. Ce sont des aiguilles blanches obtenues à partir d'une solution des cristaux bruts dans l'eau chaude; F = 61°.

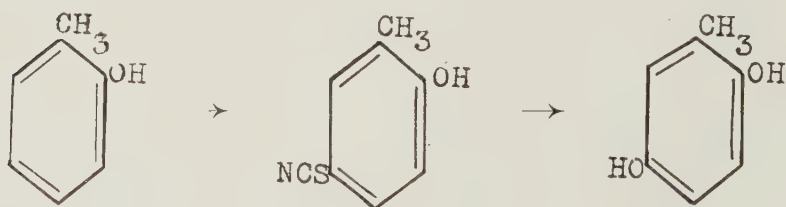
0,1231 g. de substance donne 0,1713 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé = 19%
calculé = 19,39%

La potasse en solution concentrée, agissant sur 1 g. de ce composé, conduit à 0,4 g. d'un dérivé, possédant deux fonctions phénols, qui ont été dosées par la méthode de Tschugaeff⁴ et Zerewitinoff⁵ : on fait réagir sur le composé de l'iodure de méthylmagnésium, en solution dans l'oxyde de butyle, et on mesure le volume de méthane dégagé.

0,050 g. de substance donne 17,5 cm³ (°) de CH₄.

d'où OH % trouvé = 26,61
OH % calculé = 27,4

Le point de fusion : 124°, indique que l'on se trouve en présence de l'homologue supérieur de l'hydroquinone, la toluhydroquinone; par conséquent le sulfocyanogène se trouve en para par rapport à l'oxydrile.



b) m. crésol. (F = 4° Ebn = 201°.)

sulfocyno 1. oxy 4. méthyl 6. benzène. (CH₃)⁶ C₆H₃ (OH)² (SCN)¹

3 g. de m. crésol fournissent 1,75 g. de dérivé sulfocyané, il se présente sous forme d'aiguilles blanches, F = 66°.

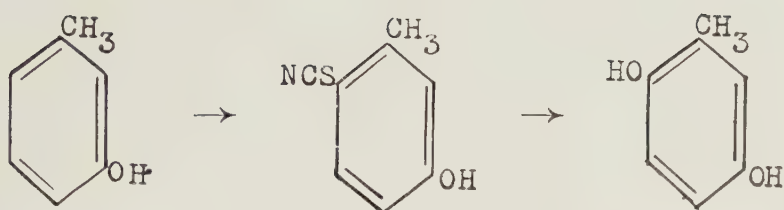
0,1201 g. de substance donne 0,1660 g. de SO₄Ba
d'où S % = 19,1 g.

La potasse aqueuse le transforme en un diphénol identique au précédent, c'est-à-dire en toluhydroquinone, les quantités mises en expérience, et le rendement, étant identiques.

4. TSCHUGAEFF, *Ber.*, 1913, t. 35, p. 3912.

5. ZEREWITINOFF, *Ber.*, 1907, t. 40, p. 2023; 1908, t. 41, p. 2233.

6. Les volumes gazeux qui seront indiqués pour tous les dosages de OH sont ramenés à t = 0° et P = 760 mm. Hg.



c) p. crésol. (F = 36° Ebn = 198°.)

sulfocyno 1. oxy 2. méthyl 5. benzène. $(\text{CH}_3)^5 \text{C}_6\text{H}_3 (\text{OH})^2 (\text{SCN})^1$

Le mode de préparation et le rendement sont les mêmes que ceux des dérivés qui viennent d'être décrits.

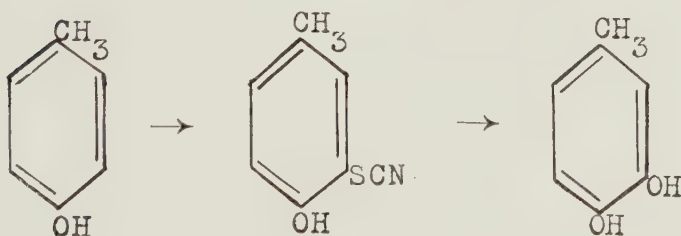
C'est un liquide :

d_4^{20}	=	1,2167
n_D^{20}	=	1,5919
R. M. trouvée	=	45,495
R. M. calculée	=	45,45

0,1412 g. de substance donne 0,1835 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé = 19,3

Sous l'action de la potasse aqueuse, 1 gr. de ce dérivé se transforme en un diphenol (0,4 g.), F = 51° identique à l'homopyrocatechine.

0,050 g. fournit 17,6 cm^3 CH_4
d'où OH % trouvé = 26,9



Par conséquent le sulfocyanogène se substitue en position para par rapport à l'oxyhyrile phénolique chaque fois que cette position est libre, dans le cas contraire la substitution s'effectue en ortho. Le sulfocyanogène se comporte donc comme le

chlore vis-à-vis des crésols; de plus les parahalogénophénols sont, en général, cristallisés, alors que les dérivés ortho sont le plus souvent liquides.

Les sulfocyanophénols nous montrent qu'il en est de même avec le sulfocyanogène.

3° Thymol ($F = 51^{\circ}$ Ebn = 232°).

sulfocyano 1. méthyl 6. isopropyl 3. oxy 4. benzène.



En utilisant un excès de sulfocyanogène, par rapport au thymol comme il a été fait dans toutes nos recherches, celui-ci est intégralement transformé en dérivé sulfocyané. Comme les dérivés précédents, il est soluble dans l'eau chaude, d'où il cristallise en aiguilles blanches.

3 g. de thymol fournissent 1,7 g. de dérivé sulfocyané, $F = 101^{\circ}$.

0,1612 g. de substance donne 0,1793 g. de SO_4Ba

d'où S % trouvé	=	15,33
S % calculé	=	15,45

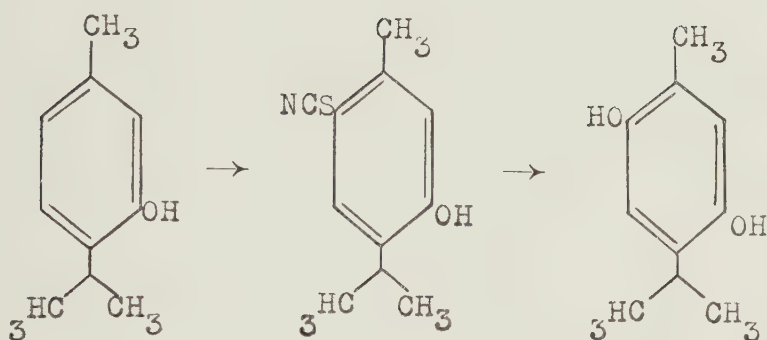
Pour en déterminer la constitution, j'ai soumis 1 g. de composé à l'action de la potasse aqueuse; il se transforme alors en une masse visqueuse; celle-ci a été chauffée au B. M. avec de l'anhydride phosphorique, le mélange a été neutralisé avec de la soude, puis acidifié avec de l'acide chlorhydrique. La solution cède à l'éther (0,25 g.) d'un diphenol analogue à celui que fournit le dérivé sulfocyané du métacrésol, c'est-à-dire la toluhydroquinone.

0,050 g. de substance donne 17,4 cm^3 CH_4

d'où OH % trouvé	=	26,58
OH % calculé	=	27,4

Ceci s'explique si l'on admet que l'anhydride phosphorique réagit sur le diphenol de la même façon que sur le thymol. Engelhardt et Latschinow⁷ ont montré qu'il se forme dans ces conditions du m. crésol.

7. ENGELHARDT et LATSCHINOW, *Zeit.*, 1869, p. 621.



Le sulfocyanogène, comme il était à prévoir, s'est substitué en para par rapport à l'oxhydrile.

B. Diphénols.

Les indices de sulfocyanogène montrent que la réaction est presque totale entre le sulfocyanogène et les diphénols, comme on peut le prévoir d'après leurs valeurs ; tandis que la pyrocatechine ne donne qu'un dérivé monosulfocyané, la résorcine et l'hydroquinone donnent des dérivés disulfocyanés.

1° Pyrocatechine (F = 10°, Ebn = 245°).

La fixation du sulfocyanogène est très rapide ainsi que le montre la courbe (fig. VII), établie d'après les résultats donnés dans le tableau suivant :

Temps		Indices
5 minutes		127
30	—	174,03
60	—	225,77

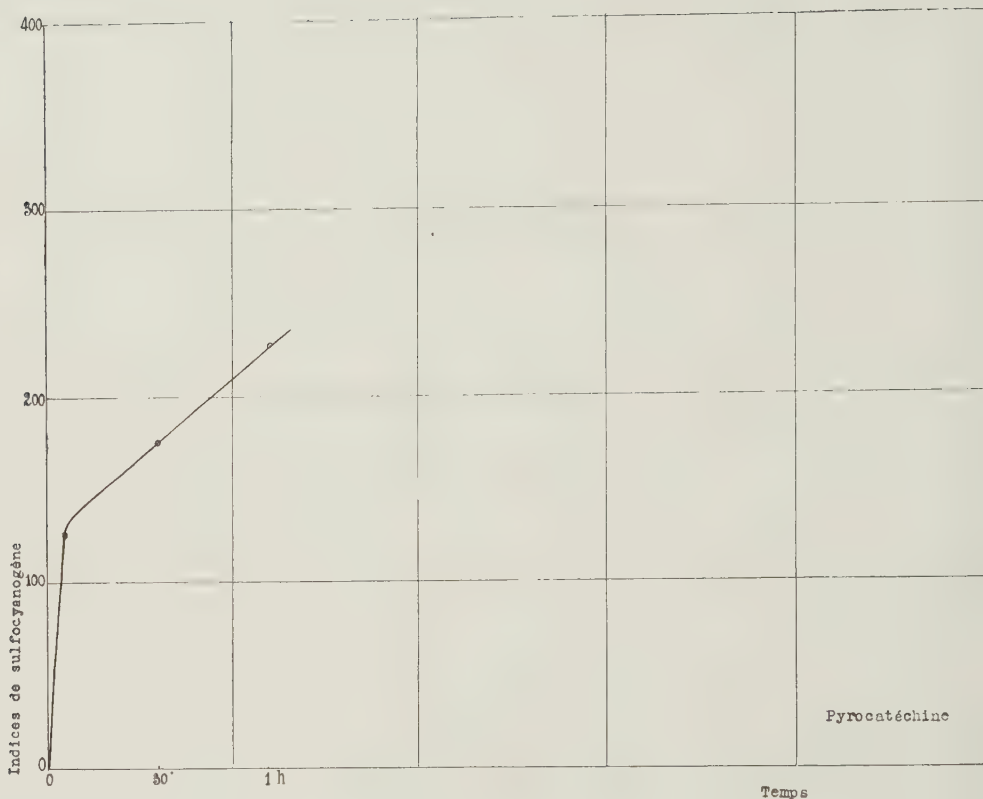


FIGURE VII

Le sulfocyanophénol isolé est le :

sulfocyano 1. dioxy 3-4. benzène. $C_6H_2(OH)^{3,4}(SCN)^1$

Par action d'une solution de sulfocyanogène dans le tétrachlorure de carbone sur de la pyrocatechine, il se sépare des cristaux tabulaires jaunes, présentant les mêmes caractères de solubilité que les dérivés sulfocyanés des monophénols.

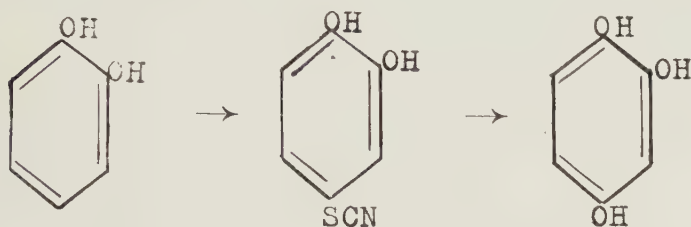
3 g. pyrocatechine ont fourni 1,8 g. de produit pur, $F = 143^\circ$.

0,1541 g. de substance a donné 0,2053 g. de SO_4Ba

d'où S % trouvé = 19,18
S % calculé = 19,16

La potasse aqueuse transforme le sulfocyanodiphénol en un composé fondant à 140° , identique à l'oxyhydroquinone ;

mélangé à celle-ci, il ne donne pas de dépression du point de fusion.



2° Résorcine (F = 118°. Ebn = 276°).

La résorcine fixe le sulfocyanogène comme le montre la courbe (fig.VIII) établie d'après les résultats que voici :

Temps	Indices
5 minutes	198,4
1 heure	322,4
3 heures	401,8
8 —	421,6
12 —	448,9

Le sulfocyanophénol isolé est le :

disulfocyano 1-3 dioxy 4-6 benzène. $C_6H_3(OH)_3 \cdot 4-6(SCN)_2 \cdot 1-3$

On emploie comme solvant l'éther, dans lequel le dérivé sulfocyané cristallise sous forme d'aiguilles agglomérées, jaunes, insolubles dans l'eau chaude et peu solubles dans les différents solvants. Il fond en se décomposant à 158°.

Avec 3 g. de résorcine j'ai obtenu 2,5 g. de sulfocyanodérivé :

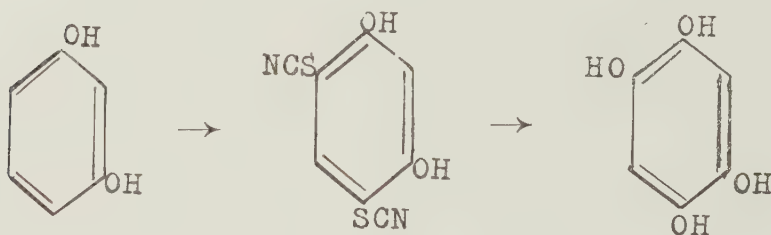
0,1721 g. de substance $\rightarrow$ 0,3582 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé = 28,6
S % calculé = 28,57

La potasse aqueuse se transforme en un tétraphénol, F = 215°.

0,040 g. de substance donne 24,19 cm^3 de CH_4
d'où OH % trouvé = 47,5
OH % calculé = 47,8

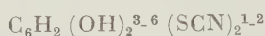
L'action de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium fournit un tétra-acétate, $F = 217^{\circ}$.

Tous ces faits permettent d'identifier le tétraphénol avec le *sym.* tétraoxybenzène.



3° Hydroquinone ($F = 169^{\circ}$).

Ce phénol conduit au *disulfocyno.1.2.dioxy.3.6.benzène*.



3 g. d'hydroquinone ont été dissous dans l'éther anhydre et mélangés avec une solution de sulfocyanogène dans le même solvant :

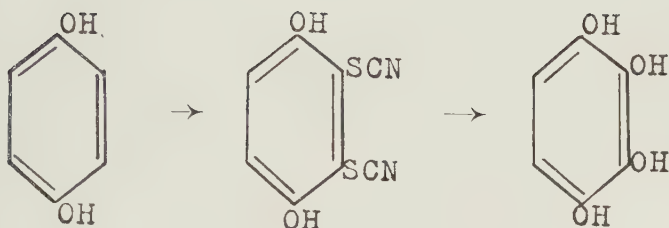
Après vingt-quatre heures, la solution est concentrée dans le vide; il précipite 2,3 g. de cristaux jaunes se décomposant sans fondre à 180° , présentant les mêmes caractères de solubilité que le précédent.

0,1540 g. de substance donne 0,3161 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé = 28,2

1 g. de ce dérivé traité par 2 cm^3 de la solution de potasse conduit à 0,4 g. d'un composé tétraphénolique, $F = 161^{\circ}$.

0,040 g. fournit 24,7 cm^3 CH_4
d'où OH % trouvé = 47,2

Soumis à l'ébullition avec 10 cm^3 d'anhydride acétique, il donne des cristaux, $F = 136^{\circ}$, identiques au tétraacétate du 1-2-3-4 tétraoxybenzène ou apionol.



C. Triphénols.

L'indice de sulfocyanogène permet de prévoir l'existence de dérivés trisulfocyanés du pyrogallol, de la phloroglucine et de l'oxyhydroquinone.

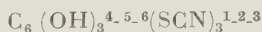
1° Pyrogallol : (F = 132°).

Le pyrogallol fixe le sulfocyanogène assez rapidement, ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

Temps	Indices
5 minutes	222,5
1 heure	317,5
4 heures	403,7
8 —	480
14 —	535,2

On peut tracer la courbe correspondante (fig. VIII).

Trisulfocyano 1.2.3.trioxy 4.5.6.benzène.



3 g. de pyrogallol, dissous dans l'éther anhydre, sont additionnés d'une solution de sulfocyanogène dans CCl_4 . Il précipite 2,9 g. d'aiguilles brun-rougeâtres se décomposant sans fondre à 185°, peu solubles dans les différents solvants.

La quantité de soufre correspond à 3 SCN :

0,1456 g. de substance donne 0,3378 g. de SO_4Ba

d'où S % trouvé = 31,9
S % calculé = 32,32

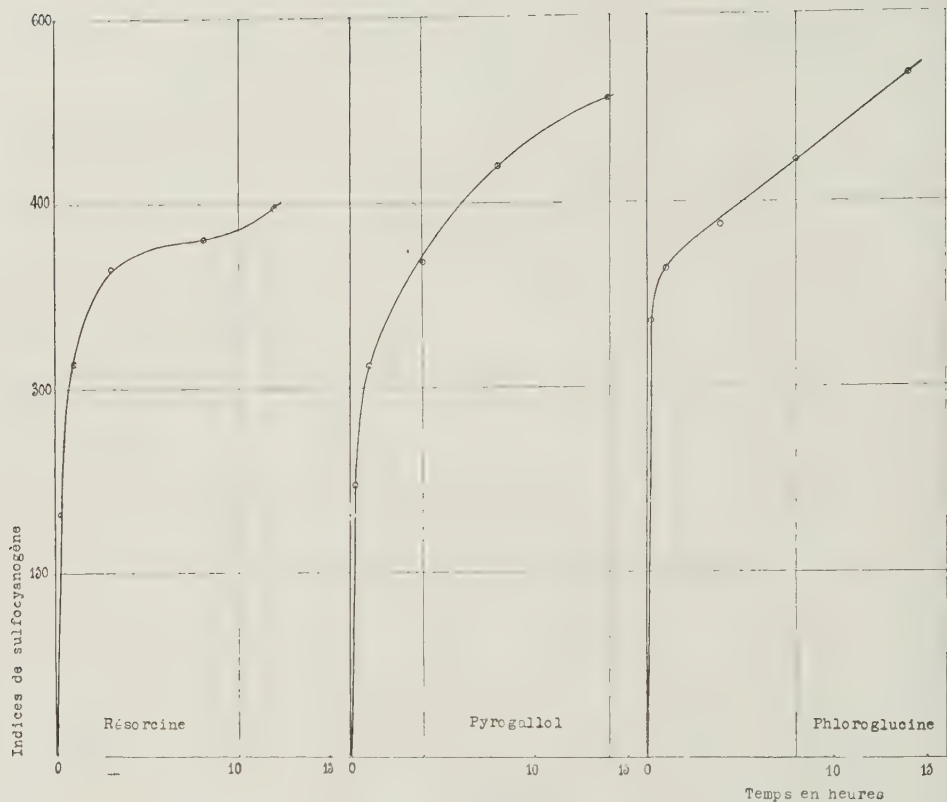


FIGURE VIII

2° Phloroglucine ($F = 218^\circ$).

J'ai déterminé la fixation du sulfofugène en fonction du temps et j'ai construit la courbe correspondante (fig. VIII).

Temps	Indices
5 minutes	353,3
1 heure	396,7
4 heures	430,2
8 —	482,2
14 —	553

Trisulfofugène 1.3.5.trioxy 2.4.6.benzène.



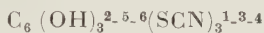
Son mode de préparation est identique à celui indiqué pour

le dérivé précédent. 3 g. de phloroglucine conduisent à un poids égal de trisulfocyanodérivé. Il se présente en aiguilles brun foncé qui se décomposent sans fondre à 225°.

0,1522 g. de substance fournit 0,3520 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé = 31,8

3^e Oxyhydroquinone (F = 140°).

Trisulfocyano 1.3.4.trioxy 2.5.6.benzène.



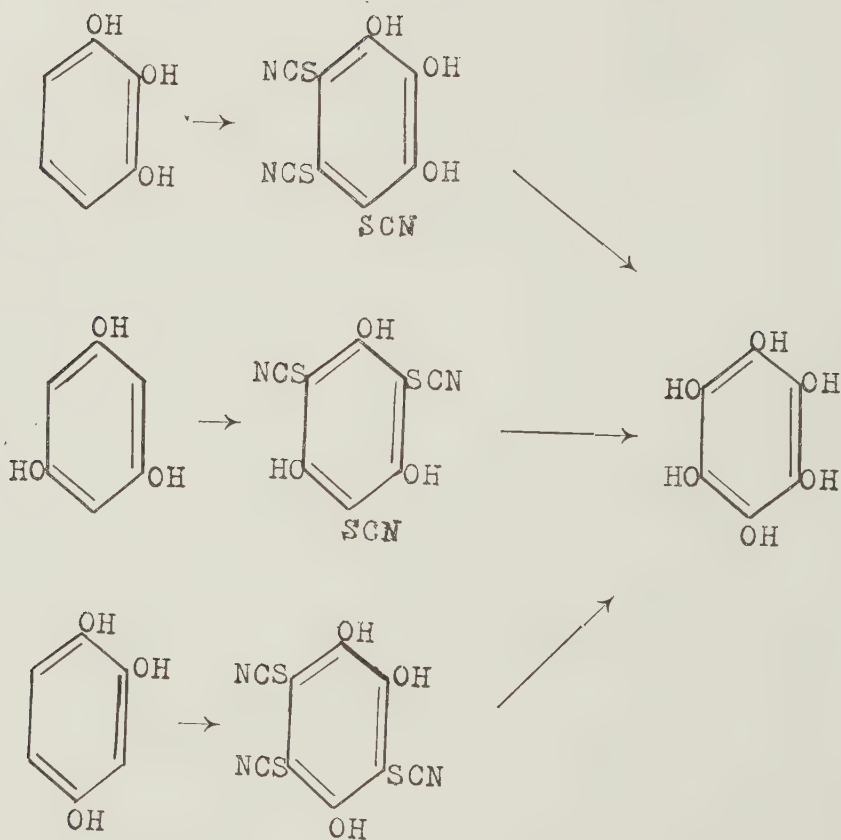
La quantité d'oxyhydroquinone mise en expérience et celle du dérivé obtenu sont les mêmes que précédemment. Les aiguilles brunes qui ont été préparées se décomposent sans fondre à 172°.

0,1402 g. de substance donne 0,3284 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé = 32,2 g.

2 g. de chacun des trisulfocyano-triphénols qui viennent d'être décrits, traités par 2 cm³ de la solution aqueuse de potasse à 50 %, m'ont donné 0,6 g. d'un même composé. Celui-ci se présente sous forme de petites aiguilles se décomposant à 200° dont la molécule possède 6 OH : ces caractères sont ceux de l'hexa-oxybenzène.

0,030 g. de substance fournit 22,7 cm³ CH_4
d'où OH % trouvé = 57,65
OH % calculé = 58,62

Par ébullition avec de l'anhydride acétique j'ai obtenu un corps, F = 203°, point de fusion de l'hexa-acétate de l'hexa-oxybenzène.



L'étude des dérivés sulfocyanés, des mono, di, et triphénols, montre que la substitution du sulfocyanogène est égale au nombre d'oxhydrile contenus dans la molécule. Toutefois la pyrocatechine fait exception à cette règle⁸.

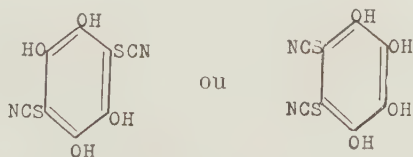
Action du sulfocyanogène sur les naphthols.

Nous avons vu que le naphthalène, comme le benzène, ne réagit pas avec le sulfocyanogène. La présence d'un oxhydrile rend possible la substitution. Lorsqu'on mesure les indices de sulfocyanogène des α et β naphthols en utilisant, comme solvant, l'acide acétique, on observe les mêmes anomalies que dans le cas des phénols.

8. J'ai mesuré la quantité de sulfocyanogène fixée par les deux tétraphénols obtenus à partir des dérivés sulfocyanés de la résorcine (I) et de l'hydroquinone (II).

	Indices trouvés	Indice théorique pour 4 SCN
(I)	356,2	357,74
(II).....	355,9	

Par analogie avec les autres phénols, il est logique d'admettre la formation de dérivés disulfocyanés qui auraient pour formule :



J'avais à ma disposition trop peu de produits pour que la préparation de ces disulfocyno-tétraoxybenzène soit possible.

	Indices	Nombre de SCN disparus par molécule	Indices théoriques correspondants
α naphthol	558,58	6	529,16
β naphthol	266,56	3	264,58

Si l'on emploie CCl_4 comme solvant, on est conduit aux résultats suivants :

	Indices	Nombre de SCN disparus pour 1 molécule	Indices théoriques correspondants
α naphthol	351,18	4	352,77
β naphthol ...	175,66	2	176,38

Ces indices laissent prévoir l'existence d'un dérivé disulfocyané de l' α naphthol et d'un dérivé monosulfocyané du β naphthol. C'est ce que confirme l'expérience. (De plus j'ai préparé un dérivé monosulfocyané de l' α naphthol).

1° α naphthol ($F = 91^\circ$. Ebn = 278°).

La fixation du sulfocyanogène en fonction du temps, a permis de construire la courbe représentée fig. IX.

Temps	Indices
5 minutes	114,6
45 minutes	131,6
3 heures $\frac{1}{2}$	161,4
8 heures	242
14 heures	352

a) *Disulfocyno 2.4.oxy. 1.naphtalène.*



3 g. d' α naphthol en solution dans CCl_4 ont été mélangés

avec 6,5 g. de $(\text{SCN})_2$, dissous dans 200 cm^3 du même solvant, soit un peu plus de deux molécules de $(\text{SCN})_2$ pour 1 molécule de naphтол. Au bout de quelques heures, il cristallise 2,5 g. d'aiguilles jaunes rougeâtres insolubles dans l'eau et l'alcool à froid, mais soluble à l'ébullition dans ces solvants, solubles dans les solvants organiques. Ils fondent à 114-115°. La proportion de soufre correspond bien à un dérivé disulfocyané.

0,1324 g. de substance donne 0,2370 g. de SO_4Ba

d'où S % trouvé = 24,63
S % calculé = 24,80

Constitution de ce dérivé.

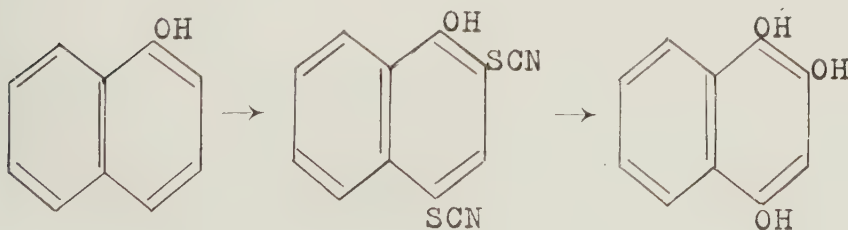
La potasse en solution aqueuse concentrée transforme les sulfocyanonaphtols en polyoxynaphtalènes, de même qu'elle transformait les sulfocyanophénols en polyoxybenzènes.

1 g. du dérivé disulfocyané de l' α naphтол fournit dans des conditions identiques 0,4 g. d'un composé cristallisé contenant trois fonctions phénols.

0,050 g. de substance donne 19 cm^3 CH_4

d'où OH % trouvé = 29,03
OH % calculé = 29,82

Le point de fusion: $F = 154^\circ$, permet de l'identifier avec le 1.2.4. trioxynaphtalène; le sulfocyanogène s'était donc fixé en ortho et en para par rapport à l'oxhydrile. L' α naphтол donne d'ailleurs d'autres dérivés disubstitués en position 2.4 (dérivés dichlorés et dinitrés).



b) *Sulfocyano 4.oxy. 1.naphtalène.* $(C_{10}H_8(OH)^1(SCN)^4$.

Pour 3 g. d' α naphtol j'ai utilisé 2,4 g. seulement de sulfocyanogène, c'est-à-dire exactement 1 molécule pour 1 molécule d' α naphtol; il ne se forme pas de cristaux comme dans le cas précédent; il est nécessaire pour en obtenir d'évaporer CCl_4 dans le vide. J'ai préparé ainsi 1,5 g. de petits cristaux rouges polyédriques, $F = 101-102^\circ$, présentant les mêmes caractères de solubilité que le dérivé précédent. Le dosage du soufre montre que l'on a affaire à un dérivé monosulfocyané.

0,1266 g. de substance donne 0,1422 g. de SO_4Ba

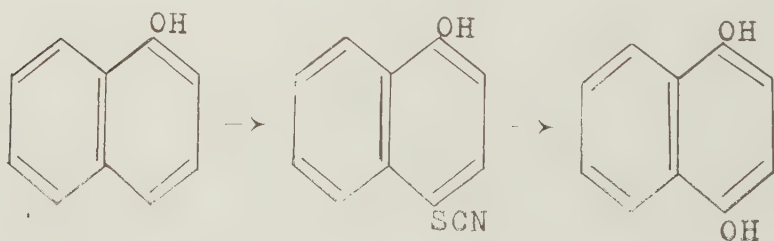
d'où $S\%$ trouvé = 15,17
 $S\%$ calculé = 15,92

Par action de la potasse, j'ai obtenu, à partir de 1 g. de sulfocyanonaphtol, 0,6 g. d'un composé diphénolique, $F = 173^\circ$.

0,060 g. de substance fournit 16,4 cm^3 CH_4

d'où $OH\%$ trouvé = 20,88
 $OH\%$ calculé = 21,21

Il est identique au 1.4 dioxynaphtalène ou α naphtohydroquinone.



C'est donc la position para qui est la plus favorable pour la substitution du sulfocyanogène.

2° β Naphtol ($F = 122^\circ$; Ebn = 286°).

J'ai déterminé, là encore, la variation des indices de sulfo-

cyanogène en fonction du temps. J'ai construit la courbe correspondante (fig. IX).

Temps	Indices
5 minutes	92,3
45 minutes	101,9
3 heures $\frac{1}{2}$	124,7
8 heures	140
14 heures	175,5



FIGURE IX

Sulfocyno 1. oxy 2. naphthalène. $C_{10}H_6(OH)^2(SCN)^1$.

Quel que soit l'excès de sulfocyanogène que l'on mette en réaction avec le β naphtol on obtient toujours le même dérivé.

3 g. de β naphtol ont donné 1,6 g. d'aiguilles jaunes, $F = 74-75^\circ$, cristallisant dans CCl_4 .

Elles sont solubles dans l'eau à l'ébullition, dans l'alcool et dans l'éther. Une molécule contient 1 SCN seulement.

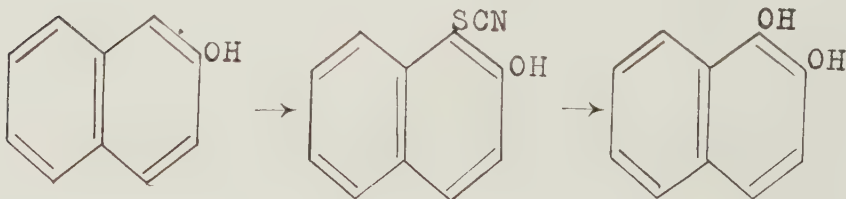
0,1382 g. de substance donne 0,1580 g. de SO^4Ba

d'où S % trouvé = 15,81
S % calculé = 15,92

La potasse aqueuse a transformé 1 g. de substance en 0,7 g. d'un composé dioxhydrilé, $F = 60^\circ$.

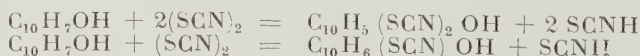
0,050 g. de substance donne 13,8 $cm^3 CH_4$
d'où OH % trouvé = 21,08

Il est identique au 1.2 dioxynaphthalène ou β naphtohydroquinone.



Le sulfocyanogène s'est donc substitué ici en ortho par rapport à OH; la substitution en para n'étant pas possible, il n'est pas étonnant qu'il n'existe qu'un dérivé monosulfocyané; d'ailleurs le β naphtol donne généralement des dérivés monosubstitués (monochlorés, mononitrés).

En résumé, l'action du sulfocyanogène sur les naphtols peut être schématisée par les équations suivantes, identiques à celles indiquées pour les phénols.



Action du sulfocyanogène sur les éthers oxydes des phénols et des naphhtols.

1° Ethers oxydes des phénols.

Si l'hydrogène de l'OH phénolique se trouve substitué par un radical alcoolique, la substitution du sulfocyanogène devient impossible. Lorsque l'éther oxyde possède une chaîne latérale à une liaison éthylénique, le sulfocyanogène s'additionne uniquement sur la double liaison.

	Constantes	Indices de sulfocyanogène	
		Calculés pour la double liaison	Trouvés
Anisol	Ebn = 152° d ₁₅ = 0,991	0	0
Estragol	Ebn = 215°	171,6	171,1
Anéthol	F = 22° Ebn = 233°	»	170,9
Safrol	F = 11° Ebn = 233°	156,8	156,1
Isosafrol	Ebn = 242°	»	»

2° Ethers oxydes des naphhtols.

Dans le cas des naphhtols, la substitution de l'hydrogène de l'OH par un radical alcoolique n'empêche pas la substitution du sulfocyanogène; celle-ci est cependant plus lente que pour les naphhtols.

Temps	Indices		Indice théorique pour 2 SCN
	C ₁₀ H ₇ OCH ₃ α	C ₁₀ H ₇ OCH ₃ β	
5 minutes	33,71	31,88	160,75
3 heures	56,19	53,13	
7 —	73,05	69,07	
24 —	129,24	90,33	

Les courbes correspondantes sont représentées par la fig. X.

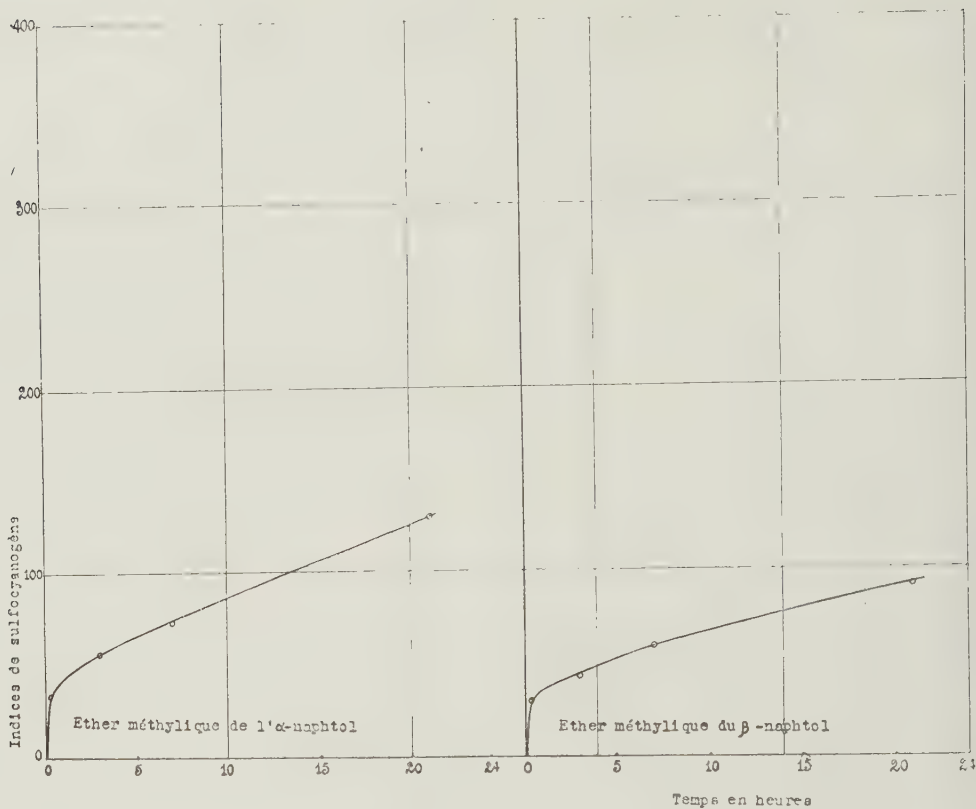


FIGURE X

La réaction n'est donc pas terminée au bout de vingt et une heures alors qu'elle s'effectuait en quatorze heures pour les naphthols. De plus l'étude des dérivés sulfocyanés nous montrera que l'éther oxyde de l'α naphthol ne donne qu'un dérivé monosubstitué.

1° Ether méthylique de l'α naphthol ($d_4^{15} = 1.0974$; Ebn = 253°).

Sulfocyano.4.méthoxy.1.naphtalène. $C_{10}H_6 (OCH_3)^1 (SCN)^4$.

Même si l'on fait réagir, pour une molécule d'éther, 2 molé-

cules de sulfocyanogène, on obtient un seul dérivé, monosulfocyané. La préparation a été effectuée dans CCl_4 ; par évaporation dans le vide, il se dépose de petits cristaux rectangulaires insolubles dans l'eau chaude, solubles dans l'éther et l'alcool. $F = 95^\circ\text{--}96^\circ$.

Le rendement est faible :

3 g. de méthoxynaphtalène ne fournissent qu'un g. de dérivé sulfocyané.

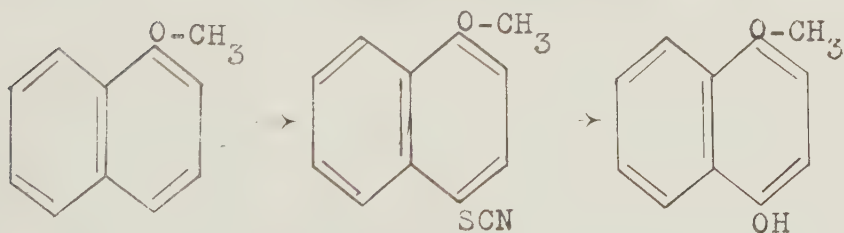
0,1212 g. de substance donne 0,1292 g. de SO_4Ba

$$\begin{array}{rcl} \text{d'où } S\% \text{ trouvé} & = & 14,71 \\ S\% \text{ calculé} & = & 14,88 \end{array}$$

1 g. de ce composé a été dissous dans 4 cm^3 d'une solution alcoolique de potasse à 50 %. L'alcool est évaporé au bain-marie, le résidu a été dissous dans l'eau distillée et le mélange est abandonné au repos pendant vingt-quatre heures. Après acidification, il précipite 0,6 g. d'un composé cristallisé. Je l'ai traité à l'ébullition par IH ($d = 1,7$; $E_{\text{bn}} = 127^\circ$) pour le déméthyliser suivant la méthode utilisée par Zeisel⁹ pour le dosage des groupes alcoyles. Après élimination de ICH_3 , il reste 0,25 g. d'un dérivé dioxhydrilé, $F = 173^\circ$, identique au 1,4 dioxynaphtalène, obtenu à partir du dérivé monosulfocyané de l' α naphthol.

0,060 g. de substance donne 16,5 cm^3 CH_4

$$\begin{array}{rcl} \text{d'où } \text{OH}\% \text{ trouvé} & = & 21,01 \\ \text{OH}\% \text{ calculé} & = & 21,21 \end{array}$$



2° Ether méthylique du β naphthol ($F = 52^\circ$).

Sulfocyano.1.méthoxy.2.naphtalène. $\text{C}_{10}\text{H}_6 (\text{OCH}_3)_2 (\text{SCN})^1$.

3 g. d'éther méthylique du β naphthol ont été traités par une solution de $(\text{SCN})_2$ dans CCl_4 .

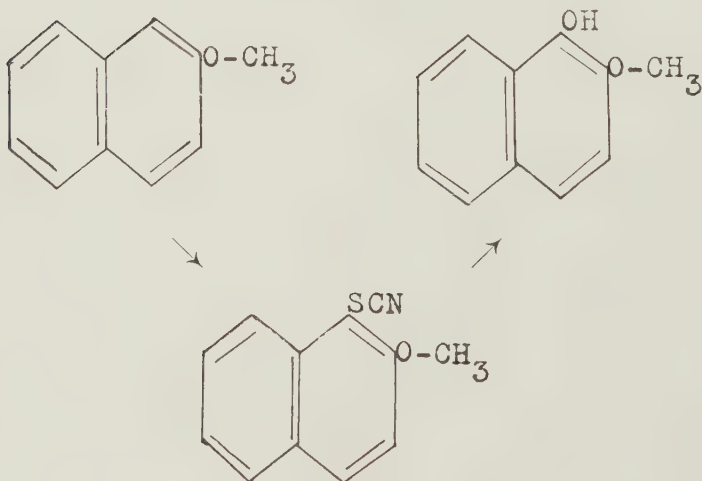
9. Zeisel, *Monat. f. Chem.*, 1885, t. 6, p. 989; 1886, t. 7, p. 406.

Au bout de vingt-quatre heures la solution est concentrée dans le vide et on isole 0,8 à 0,9 g. de petits prismes blancs, $F = 134^{\circ}$.

0,1354 g. de substance donne 0,1463 g. de SO_4Ba
d'où $\text{S} \% \text{ trouvé} = 14,92$

Soumis à l'action de la potasse, comme il vient d'être indiqué, il conduit avec un rendement analogue à un dérivé dioxhydrilé, $F = 60^{\circ}$, identique au 1.2 dioxynaphtalène.

0,060 g. de substance donne 16,5 cm^3 de CH_4
d'où $\text{OH} \% \text{ trouvé} = 21,01$



Ainsi donc les expériences qui ont été décrites au cours de ce chapitre montrent l'influence de l' OH des phénols et des naphhtols sur l'aptitude réactionnelle de la molécule aromatique vis-à-vis du sulfocyanogène.

L'alcoylation de l' OH ne joue pas le même rôle pour les phénols et les naphhtols : tandis que pour les premiers elle empêche la substitution du sulfocyanogène, pour les seconds elle ne fait qu'en diminuer la vitesse et l'intensité.

CHAPITRE II

ACTION DU SULFOCYANOGENÈ SUR LES AMINES

La présence d'un groupe NH_2 permet au sulfocyanogène de se substituer dans une molécule aromatique : NH_2 joue donc un rôle analogue à celui de OH . Söderbäck¹⁰, puis Kaufmann¹¹, montrèrent l'existence de la parasulfocyananiline qui se forme dans les mêmes conditions que le sulfocyanophénol.

Il résulte en outre de mes recherches sur les amines grasses, que le groupe NH_2 réagit par lui-même avec $(\text{SCN})_2$.

J'envisagerai donc successivement au cours de ce chapitre :

1° L'action de $(\text{SCN})_2$ sur les amines grasses.

2° L'action de $(\text{SCN})_2$ sur les amines aromatiques.

Accessoirement l'action de $(\text{SCN})_2$ sur l'ammoniac sera étudiée dans un chapitre suivant.

J'ai été conduit à envisager l'action du sulfocyanogène sur les amines grasses d'après les indices élevés des amines aromatiques.

	Indices trouvés	Nbre de SCN correspondants	Ind. calculés pour 2 SCN
Aniline	1181,1	9	273,1
Diméthylaniline.	983,3	9	209,9

10. SODERBACK, *loc. cit.*

11. KAUFMANN, *loc. cit.*

Ces chiffres montrent que la réaction est plus complexe que ne l'indique l'équation de substitution. On en trouve la confirmation en étudiant l'action du sulfocyanogène sur les amines grasses.

1° Action du sulfocyanogène sur les amines grasses.

J'ai fait réagir le sulfocyanogène sur différentes amines. Celles-ci réagissent comme le montrent les chiffres suivants :

	Indices	Nombre de SCN correspondants	Théorie
Ethylamine	1680,2	6	1693,3
Benzylamine . . .	1320,8	11	1305,60
Diéthylamine . . .	1191,84	7	1217,8
Di-isoamylamine	535,21	6	485,34

Il y a donc une action propre de la fonction amine sur le sulfocyanogène.

Etude des produits de la réaction.

J'ai pris comme exemples différentes amines primaires, secondaires, tertiaires.

I. Amines primaires :

1° J'ai fait réagir une solution de sulfocyanogène dans CCl_4 sur l'éthylamine ($\text{Ebn} = 18^\circ$; $d_4^{15} = 0,7013$) et la propylamine ($\text{Ebn} = 49^\circ$; $d_4^{15} = 0,7222$).

Il apparaît un abondant précipité rouge. 3 g. d'amine ont été ajoutés à 300 cm^3 de CCl_4 contenant 12 g. $(\text{SCN})_2$. Le mélange a été filtré après vingt-quatre heures. Il reste par évaporation du solvant une masse cristalline pâteuse (4,55 g. pour l'éthylamine, 3,8 g. pour la propylamine) présentant la réaction de l'ion SCN avec Cl^3Fe). Chauffé avec de l'ammoniaque, elle libère l'amine. C'est donc du sulfocyanate d'éthylamine et de propylamine. J'ai d'ailleurs préparé ces sulfocyanates

d'amines par action d'une solution étherée d'acide sulfocyanique sur la base. Ils sont identiques à ceux auxquels conduit le sulfocyanogène.

La formation de ces sulfocyanates d'amines implique celle d'acide sulfocyanique aux dépens de l'amine. On peut donc supposer qu'il se forme un dérivé dans lequel le sulfocyanogène est lié à l'azote. Or on n'a pas isolé un tel dérivé par évaporation du solvant; par conséquent il ne peut se trouver que dans le précipité initialement formé.

Celui-ci traité par les différents solvants organiques (éther, alcool, chloroforme, tétrachlorure de carbone) ne leur cède aucun produit soluble.

J'ai alors essayé de le soumettre à l'épuisement continu par l'éther anhydre, dans un appareil de Kumagawa. Après évaporation de l'éther il reste une très petite quantité (0,10 g. à 0,19 g.) d'un produit amorphe pâteux ne donnant pas les réactions des sulfocyanates. Celles-ci apparaissent lorsqu'on le traite par l'hydrogène ($\text{Zn} + \text{ClH}$). Le produit hydrogéné soumis à l'action de la potasse libre l'amine. D'après la proportion de soufre on doit considérer ces produits comme des dérivés disulfocyanés. En effet voici les résultats trouvés :

Dérivé de l'Ethylamine :

0,1345 g. de substance donne 0,3896 g. de SO_4Ba

d'où S % trouvé	=	39,92
S % calculé	=	40,25

Dérivé de la Propylamine :

0,1430 g. de substance donne 0,3808 g. de SO_4Ba

d'où S % trouvé	=	36,6
S % calculé	=	36,99

Les propriétés de ces composés conduisent à admettre l'existence de dérivés sulfocyanés analogue aux chloramines et que l'on peut désigner sous le nom de sulfocyanamines : *éthylidisulfocyanamine*, *propyldisulfocyanamine*.



Le rendement en sulfocyanate correspond à cette réaction :

3 g. de diéthylamine ont fourni, comme nous l'avons vu, 4,50 g. de sulfocyanate (calculé 4,74 g.).

3 g. de propylamine ont fourni 3,80 g. de sulfocyanate (calculé 4,07 g.).

La formation des sulfocyanamines rend possible celle de l'acide sulfocyanique et du sulfocyanate d'amine.

On ne peut en évaluer le rendement, par suite de leur faible solubilité, l'éther ne pouvant en dissoudre que de très faibles quantités.

2° Benzylamine : (Ebn = 183°; $d_4^{15} = 0,9900$).

Les résultats sont comparables à ceux qui viennent d'être signalés. Après contact de vingt-quatre heures de 3 g. de benzylamine et 12 g. de sulfocyanogène, dissous dans CCl_4 , et par évaporation du solvant, on isole 2,9 g. de sulfocyanate de benzylamine soluble dans l'eau, F = 85°; par épuisement du précipité j'ai obtenu 0,15 g. d'un composé amorphe : F = 104°, que l'on peut appeler *benzyldisulfocyanamine*, peu soluble dans l'eau bouillante, libérant l'amine après hydrogénation, et contenant 2 SCN dans sa molécule : $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} (\text{SCN})_2$

0,1143 g. de substance donne 0,2365 g. de SO_4Ba

d'où S % trouvé = 28,43
S % calculé = 28,95

Le rendement en sulfocyanate d'amine est en accord avec la théorie (3 g. de benzylamine donnant 3,09 g. de sulfocyanate).

II. Amine secondaire.

Diisoamylamine (Ebn = 185°; $d_4^{15} = 0,7825$).

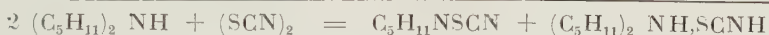
Les réactions sont encore identiques :

3 g. d'amine ont fourni 1,8 g. de sulfocyanate, aiguilles jaunes, F = 150° solubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau. L'épui-

sement du précipité conduit à 0,20 g. d'un produit amorphe, ne libérant l'amine qu'après l'action de l'hydrogène. C'est une *diisoamylsulfocyanamine*, $(C_5H_{11})_2 NSCN$.

0,0912 g. de substance donne 0,0987 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé = 14,88
S % calculé = 14,06

Elle prend naissance d'après l'équation



Le rendement en sulfocyanate est conforme à cette équation : 3 g. d'amine ont donné 1,80 g. de sulfocyanate, (théorie 2,04 g.)

La formation de ces sulfocyanamines s'accompagne d'une polymérisation importante du sulfocyanogène auquel le précipité qui a été soumis à l'épuisement doit sa coloration rouge.

Cette polymérisation permet d'expliquer les indices de sulfocyanogène élevés que semblent posséder les amines grasses.

III. *Amine tertiaire.*

Triméthylamine.

Le passage d'un courant gazeux de triméthylamine dans une solution de sulfocyanogène produit un abondant précipité rouge qui ne se dissout dans aucun solvant dans les conditions ordinaires. Par épuisement continu à l'éther, j'ai isolé en très petite quantité, un composé amorphe jaune, $F = 102^\circ$, qui se comporte comme les dérivés obtenus avec les précédentes amines. Comme dans les cas précédents on n'a pu obtenir que de très petites quantités :

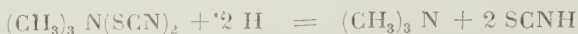
A partir de 5 g. de triméthylamine, je n'ai retiré que 0,2 g. de ce dérivé.

Il contient 2 SCN dans sa molécule et on peut le considérer comme résultant de la fixation de 2 SCN sur l'azote : c'est donc la *triméthyldisulfocyanamine* de formule : $(CH_3)_3 N (SCN)_2$.

0,0821 g. de substance donne 0,2164 g. de SO_4Ba

$$\begin{array}{rcl} \text{d'où } \frac{\text{S}}{\text{O}} \% \text{ trouvé} & = & 36,57 \\ \frac{\text{S}}{\text{O}} \% \text{ calculé} & = & 36,39 \end{array}$$

L'hydrogène libre en effet de la triméthylamine qui se dégage en milieu alcalin.



La triméthylamine se dégage également par chauffage du produit avec de la poudre de zinc.



L'action du sulfocyanogène sur la triméthylamine est analogue à celle d'un halogène.

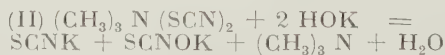
Remsen et Norris¹², puis Hantzsch et Graf¹³ ont étudié les dérivés chlorés et bromés de la triméthylamine.

Avec le chlore on n'obtient qu'un dérivé instable et qu'on ne peut analyser. Les auteurs lui attribuent la formule $(\text{CH}_3)_3\text{NCl}_2$ par analogie avec le dérivé bromé qui a été préparé en faisant réagir le brome à 0° sur l'amine. Il se présente à l'état cristallisé en petites feuilles, F = 85-86°.

Cette dibromamine est décomposée par la potasse.



La triméthylamine est libérée également par la potasse de sa combinaison sulfocyanée; il suffit de chauffer cette dernière avec une solution aqueuse concentrée de potasse pour obtenir ce résultat. La réaction peut être envisagée de la même façon que la réaction I.

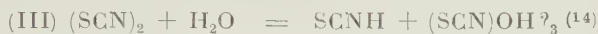


Il se formerait ainsi le sel de potassium de l'acide hypothé-

12. REMSEN et NORRIS, *Am.*, t. 18, p. 93; t. 20, p. 60.

13. HANTZSCH et GRAF, *Ber.*, 1905, t. 38, p. 2157.

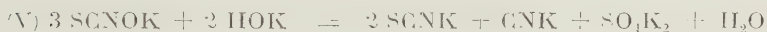
tique (SCN)OH dont Söderbäck a admis la formation intermédiaire dans l'action de l'eau sur le sulfocyanogène.



L'eau décompose alors ce dernier :



On peut supposer que la potasse agit d'une façon identique :



Ces différents composés ont été caractérisés dans les produits de la réaction entre la potasse et la triméthylamine.

L'eau seule est susceptible de décomposer la triméthyldisulfocyananime. Le sulfocyanogène se comporte comme s'il était libre et réagit d'après les équations III et IV. L'acide sulfocyanique se combine immédiatement à l'amine. Par évaporation de la solution aqueuse, on obtient des aiguilles blanches, $F = 168^\circ$, identiques au sulfocyanate de triméthylamine préparé par action de l'acide sulfocyanique sur la triméthylamine.

B. Action du sulfocyanogène sur les amines aromatiques.

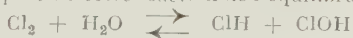
I. Monoanimes.

Dans les composés aromatiques le groupement NH_2 , joue un rôle analogue au groupement OH en permettant la substitution du sulfocyanogène dans le noyau aromatique.

1° *p.sulfocyanoaniline*.

Söderbäck l'a préparée en versant dans une solution d'aniline ($E_{\text{bn}} = 184^\circ$; $d_4^{15} = 1,0361$) dans l'éther, une solu-

14. On pourrait rapprocher cette réaction de l'équilibre :

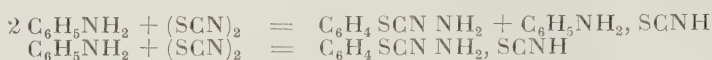


qui existe dans l'eau de chlore.

tion de sulfocyanogène dans le même solvant. Suivant les proportions d'aniline et de sulfocyanogène la réaction varie.

1 molécule de $(\text{SCN})_2$ réagissant avec 2 molécules d'aniline donne naissance à du sulfocyanate d'aniline, substance huileuse insoluble dans l'éther, et à de la p.sulfocynoaniline.

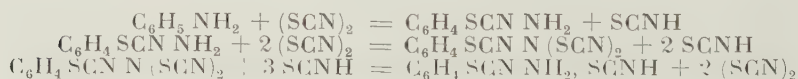
Si le sulfocyanogène se trouve en excès, il se forme uniquement du sulfocyanate de p.sulfocynoaniline.



La p.sulfocynoaniline se présente en cristaux, $F = 57^\circ$.

Soumise à l'action de l'hydrogène elle se transforme en parathioaniline. Celle-ci s'oxyde en présence de l'air en en p.p.dithioaniline isolée par Insberg, $F = 77-78^\circ$.

Il est probable que la sulfocyanamine se forme transitoirement, mais est décomposée grâce à l'acide sulfocyanique résultant de l'équation précédente, le sulfocyanogène se polymérisant au fur et à mesure de sa libération. On peut envisager la réaction de la façon suivante :



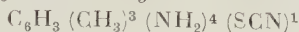
On voit donc que la formation d'une sulfocyanamine est dans ces conditions impossible. D'après ces équations il se formerait seulement un sulfocyanate de sulfocynoaniline que Söderbäck a isolé à côté de la sulfocynoaniline, lorsque le sulfocyanogène est en fort excès par rapport à l'aniline.

2° Sulfocyanotoluidines.

Ces dérivés ont été obtenus en faisant réagir un excès de sulfocyanogène sur les amines. Il se forme en même temps le sulfocyanate de la sulfocynoamine qui se présente dans les deux cas sous forme d'une masse cristalline pâteuse.

a) o. toluidine (Ebn = 197°).

Sulfocyano 1 méthyl 3 amino 4 benzène



3 g. d'o.toluidine ont été mélangés avec une solution de $(SCN)_2$ dans CCl_4 .

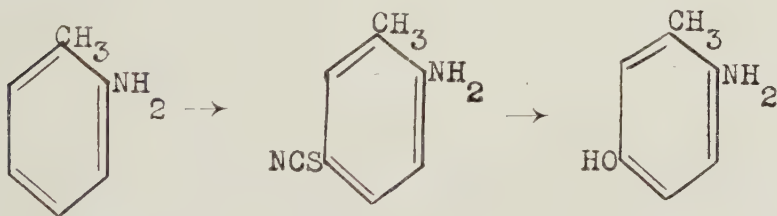
1° Par évaporation du solvant, après filtration, il reste 2 g. de cristaux, F = 95°; aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

La quantité de soufre correspond à un dérivé monosulfocyané.

0,1441 g. de substance donne 0,1893 g. de SO_4Ba

$$\begin{array}{lcl} \text{d'où S \% trouvé} & = & 19,3 \\ \text{S \% calculé} & = & 19,5 \end{array}$$

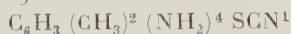
1 g. a été traité par 2 cm³ de potasse aqueuse à 50 % dans les mêmes conditions que le sulfocyanophénol; après neutralisation, la solution est reprise par l'éther; après évaporation il reste 0,4 g. de cristaux : F = 174°, identiques à ceux de l' amino.4.méthyl.3.oxy.1.benzène dont il est logique de supposer la formation par remplacement de SCN par OH, par analogie avec ce qui se passe pour les sulfocyanophénols.



2° Le précipité qui a pris naissance par action du sulfocyanogène sur la toluidine abandonne à l'eau 0,90 g. d'un composé présentant la réaction de l'ion sulfocyanogène et fournissant le dérivé sulfocyané précédent, par double décomposition avec la potasse.

b) m. toluidine (Ebn = 199°).

Sulfocyano 1.méthyl.2.amino 4.benzène.



Les réactions se passent comme pour l'o.toluidine; le dérivé

sulfocyané fond à 70°. Ce sont de petits prismes blancs solubles dans l'éther.

A partir de 3 g. de m.toluidine j'ai obtenu :

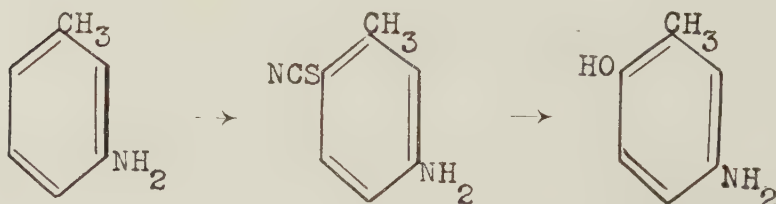
1° Par évaporation de CCl_4 1,8 g. de dérivé sulfocyané :

0,1282 g. de substance donne 0,1725 g. de SO_4Ba

d'où S % trouvé = 18,9

S % calculé = 19,51

0,9 g. soumis à l'action de la potasse, m'a conduit à 0,3 g. de cristaux, F = 172°, identiques à l' amino.4.méthyl.2.oxy.1. benzène.



2° Il se forme en même temps un précipité comme pour l'o.toluidine de sulfocyanate du dérivé qui vient d'être décrit.

II. Diamines.

Les o.m.p.phénylènediamines réagissent sur le sulfocyanogène; les indices ont été mesurés à partir d'une solution étherée de l'amine et d'une solution de sulfocyanogène dans CCl_4 .

Si elles se comportaient comme les diphénols, elles donneraient des dérivés di-sulfocyanés et il y aurait par conséquent utilisation de 4 SCN par la molécule.



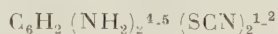
Comme pour les monoamines l'indice est bien supérieur.

	Indices trouvés	Indice théorique pour 4 SCN
o. phénylènediamine	1380,4	470,3
m. —	1353,2	
p —	1388,5	

Seule l'analyse des dérivés sulfocyanés obtenus pourra nous renseigner sur la marche de la réaction. Pour préparer les dérivés sulfocyanés, le sulfocyanogène a toujours été utilisé en excès par rapport à l'amine; comme pour l'aniline il se forme, dans ces conditions, à côté des sulfocynoamines, le sulfocyanate de ces dernières.

1^o o. phénylènediamine ($F = 102^{\circ}$).

Disulfocyano.1.2.diamino 4.5.benzène.



L'addition d'une solution de sulfocyanogène dans CCl_4 à une solution contenant 3 g. d'orthophénylènediamine provoque l'apparition d'un précipité noirâtre. Celui-ci est traité par l'eau à l'ébullition.

1^o La fraction insoluble est constituée par 2 g. de petits cristaux polyédriques brun-noirs, partiellement solubles dans l'alcool à l'ébullition; ils sont infusibles; leurs solutions alcooliques ne donnent pas la réaction des sulfocyanates. Le soufre qu'ils contiennent correspond à la présence de 2 sulfocyanogènes dans la molécule.

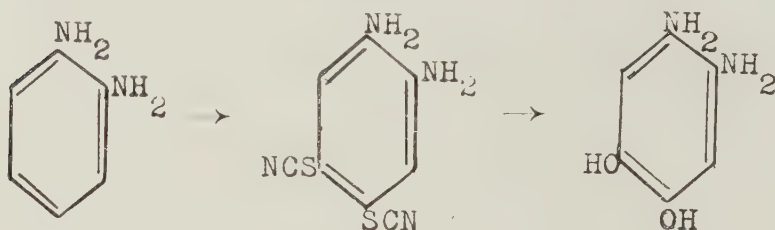
0,1531 g. de substance a fourni 0,3195 g. de SO_4Ba

d'où $S\%$ calculé = 28,82
 $S\%$ trouvé = 28,67

C'est donc un dérivé disulfocyané de l'orthophénylènediamine. Comme pour les sulfocyanophénols sa constitution a été établie grâce au diaminodiphénol obtenu par action d'une solution aqueuse de potasse à 50 % (en poids).

1 g. du dérivé a été traité de cette façon; la solution a été évaporée, reprise par l'éther; le résidu a été soumis pendant huit heures à l'ébullition au réfrigérant à reflux, avec un excès de sulfate de méthyle. Après refroidissement le liquide est évaporé à sec au bain-marie et le résidu épuisé par l'alcool. Il reste après le départ de ce dernier 0,30 g. de cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther,

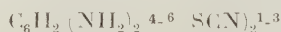
F = 131°, ce qui permet de les identifier avec le diamino.4.5. vétratol.



2° La fraction du précipité qui est soluble dans l'eau à l'ébullition donne la réaction d'un sulfocyanate; par concentration on obtient 1,2 g. de cristaux rouges se décomposant avant de fondre. Traités par une solution diluée de potasse, ils donnent des cristaux identiques aux précédents. On se trouve donc en présence du sulfocyanate de disulfocyno-orthophénylènediamine.

2° m.phénylènediamine (F=63°).

Disulfocyno 1.3 diamino 4.6. benzène.



Comme pour le dérivé précédent, on a employé une solution de sulfocyanogène dans CCl_4 .

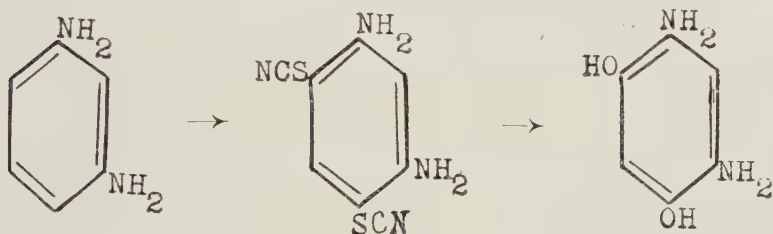
Avec 2 g. de diamine il se forme 2,3 g. d'un précipité blanchâtre qui se dépose au fond du ballon dans lequel on a effectué la réaction.

D'autre part, une huile visqueuse se rassemble à la surface du solvant.

1° Le précipité est dissout dans l'alcool à chaud; par évaporation dans le vide, il reste 2,2 g. de cristaux jaunes étoilés insolubles dans l'eau à l'ébullition et dans l'éther. Ils fondent à 199°. Ils contiennent une quantité de soufre analogue au dérivé sulfocyané précédemment décrit.

0,1200 g. de substance donne 0,2484 g. de SO_4Ba
d'où S % trouvé = 28,43

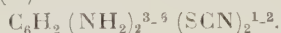
L'action de la potasse aqueuse sur 1 g. de ce dérivé conduit à 0,40 g. de cristaux d'un composé phénolique dont la solution dans l'acide chlorhydrique se colore en violet par addition d'ammoniaque. Ceux-ci ont été traités par 10 g. d'anhydride acétique en présence de 0,10 g. d'acétate de sodium à l'ébullition. Par addition d'eau il se dépose des cristaux violets, $F = 180^\circ$, identiques au tétraacétate de la d' amino 4.6 résorcine.



2° Le composé huileux a été dissous dans l'alcool à l'ébullition; par concentration dans le vide, il précipite 0,8 g. de cristaux brunâtres, $F = 110^\circ$, solubles dans l'eau à l'ébullition, présentant la réaction des sulfocyanates. Ils sont décomposés par la potasse en un composé identique au précédent; c'est donc le sulfocyanate du dérivé sulfocyané précédent.

3° p.phénylènediamine ($F = 147^\circ$).

Disulfocyno 1.2 (?) diamino 3.6.benzène.



Le précipité obtenu dans des conditions analogues au précédent à partir de 3 g. d'amine est épuisé par l'alcool à l'ébullition.

1° La fraction insoluble est représentée par 2,5 g. de cristaux rouges, se décomposant avant fusion.

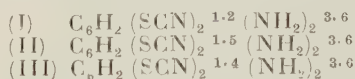
0,1324 g. de substance donne 0,2718 g. de EO_4Ba

d'où S% trouvé = 28,23

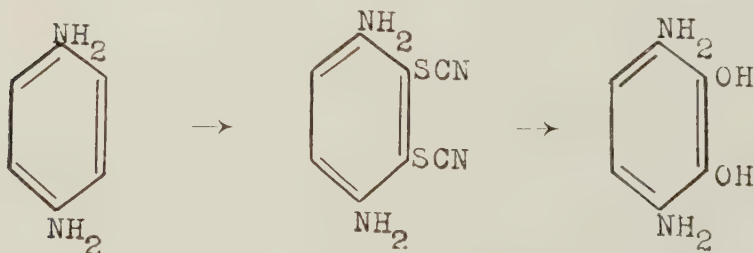
Par conséquent ils contiennent eux aussi 2 SCN.

L'action de la potasse aqueuse sur 0,8 g. de ce corps conduit à 0,4 g. d'un composé, se décomposant avant fusion, et qui

est vraisemblablement le diaminodiphénol correspondant. Or, parmi les diphénols dérivés de la paraphénylènediamine, seule a été décrite la 2.5.dioxyparaphénylènediamine, par Kehrmann et Betsch¹⁵. Or, il existe trois groupes de substitutions possibles du sulfocyanogène pouvant conduire aux phénols correspondants.



Le dérivé acétylé de la diamino-hydroquinone (III) fond à 190°. Or l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium fournit ici des cristaux, F = 130°. La formule (III) est donc à rejeter. Il faut alors choisir entre (I) et (II). N'ayant pas trouvé dans la littérature les constantes des diphénols correspondants, je n'ai pu identifier le dérivé obtenu. Toutefois étant données les analogies que présentent les substitutions de $(\text{SCN})_2$ dans les amines aromatiques et dans les phénols, et le fait que l'action du $(\text{SCN})_2$ sur l'hydroquinone conduit au disulfocyno.1.2.dioxy.3.6.benzène, il est probable que le dérivé obtenu est la diamino.3.6.pyrocatechine provenant du disulfocyno.1.2.dioxy.3.6.benzène.



2° 0,8 g. du précipité s'est dissous dans l'alcool, cette solution présente la réaction des sulfocyanates; la potasse libère le dérivé sulfocyané qui vient d'être décrit; c'est donc

15. KEHRMANN et BETSCH, *Ber.*, 1897, t. 30, p. 2101.

du sulfocyanate, de disulfocyano-paraphénylènediamine. Il se présente sous forme de cristaux rouges, $F = 186^{\circ}$.

Ainsi les diamines aromatiques donnent avec le sulfocyanogène des dérivés disubstitués à la manière des diphénoles; la seule différence à noter est que l'orthophénylènediamine se comporte comme ses isomères, alors que la pyrocatéchine se distinguait de la résorcine et de l'hydroquinone, puisqu'elle ne fournissait qu'un dérivé monosulfocyané.

CHAPITRE III

ACTION DU SULFOCYANOGENÈ SUR L'AMMONIAC

La déshydrogénation par $(\text{SCN})_2$ du groupe NH_2 des amines grasses m'a conduit à rechercher si le sulfocyanogène agit de la même façon sur l'ammoniac. Söderbäck avait remarqué qu'un courant d'ammoniac gazeux sec produit dans une solution de sulfocyanogène un précipité rouge amorphe constitué en grande partie par du sulfocyanogène polymérisé. Mais il n'étudia pas la réaction et n'isola aucun produit défini. J'ai repris ses expériences en utilisant 100 cm³ d'une solution de sulfocyanogène 2 N/3 dans CCl_4 , NH_3 étant produit par chauffage de la solution ammoniacale du commerce en présence de lessive de potasse. Le gaz est desséché par passage dans des colonnes contenant de la potasse caustique.

Le solvant séparé du précipité par filtration ne laisse aucun résidu d'évaporation, le précipité contient donc le ou les produits de la réaction. Il ne cède rien à l'éther et au chloroforme, mais l'eau distillée dissout un composé donnant la réaction de l'ion SCN , libérant NH_3 par chauffage avec de la potasse. Ses cristaux fondent vers 150°; si on les chauffe à 170° et qu'on les traite par ClH à l'ébullition, il se dégage de l'acide sulfhydrique. Tous ces caractères permettent de les identifier avec du sulfocyanate d'ammonium qui donne à 170° de la thio-urée. SH^2 provient de la décomposition de cette dernière.



Le sulfocyanate d'ammonium résulte bien d'une réaction entre $(\text{SCN})_2$ et NH_3 et non pas d'une action possible de l'eau sur le précipité : on peut l'isoler, en effet, en opérant dans un solvant anhydre tel que l'alcool méthylique pur, dans lequel le sulfocyanate est suffisamment soluble.

Par conséquent il s'est formé d'abord de l'acide sulfocyanique et sa production ne peut résulter que d'une déshydrogénation de l'ammoniac ; il doit donc en même temps se dégager de l'azote.

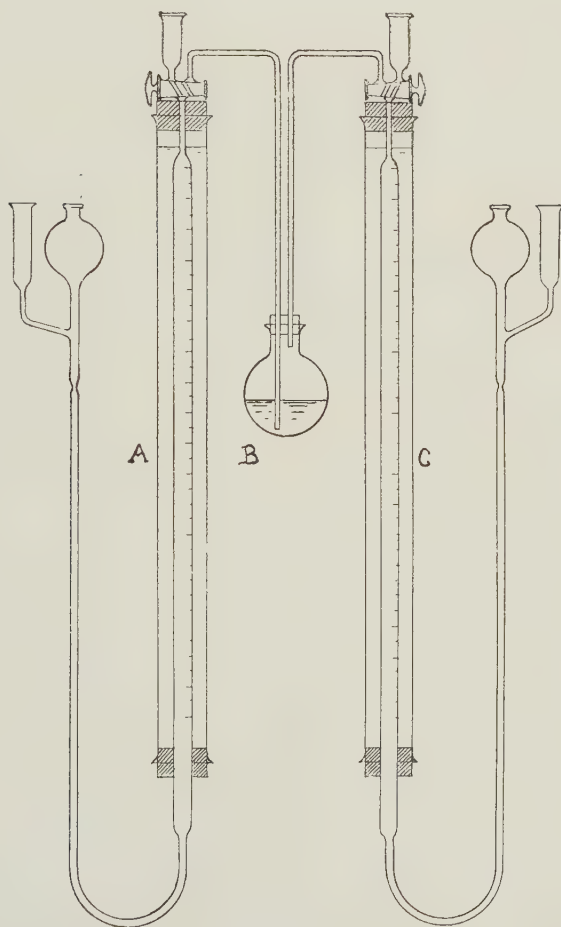


FIGURE XI

J'ai procédé à une étude quantitative de cette réaction : un nitromètre A (fig. XI) est rempli de gaz ammoniac sec ; on en fait barboter un volume connu dans une solution de $(\text{SCN})_2$ dans CCl_4 contenue dans un ballon B. Le gaz dégagé est recueilli sur du mercure dans un second nitromètre C.

1° 39,5 cm³ d' NH_3 (à 0°, 760 mm. Hg)¹⁶ réagissant sur 100 cm³ d'une solution 2 N/3 de $(\text{SCN})_2$ fournissent 20,5 cm³ d'un gaz insoluble dans l'acide sulfurique dilué, ne possédant pas l'odeur d'ammoniac, éteignant une allumette enflammée. Ce gaz ne peut donc être que de l'azote.

Le volume recueilli correspond à la réaction :



39,5 cm³ d' NH_3 fournissant d'après le calcul 19,7 cm³ d'azote.

2° J'ai fait barboter dans une deuxième expérience, 61,7 cm³ d' NH_3 dans 100 cm³ d'une solution N/10 de $(\text{SCN})_2$. Le volume gazeux recueilli est égal à 10,3 cm³.

Après contact avec quelques cm³ d'acide sulfurique à 1/10, le volume gazeux tombe à 7,1 cm³ qui représentent l'azote formé.

10,3 — 7,1 = 3,2 cm³ correspondent à l'ammoniac en excès par rapport au sulfocyanogène ; par conséquent :

$$61,7 - 3,2 = 58,5 \text{ cm}^3 \text{ d}'\text{NH}_3$$

sont rentrés en réaction. Ces résultats sont compatibles avec les équations :



le volume d'azote théorique étant égal à 7,3 cm³.

En plus du dégagement d'azote, il apparaît dans CCl_4 un précipité blanc de sulfocyanate d'ammonium, seulement à

16. Les volumes gazeux qui sont indiqués dans ce chapitre ont été ramenés à : t = 0° et P = 760 mm. Hg.

la fin de l'expérience. Ce précipité a été recueilli par filtration, dissout dans l'eau distillée et titré avec une solution N/10 d'azotate d'argent en présence de CrO_4K_2 .

J'ai employé $18,8 \text{ cm}^3$ de cette solution, ce qui correspond à $0,143 \text{ g.}$ de SCNNH_4 .

(Calculé pour $58,4 \text{ cm}^3$ d' $\text{NH}_3 = 0,145 \text{ g.}$).

Les résultats qui viennent d'être énoncés montrent que l'action du sulfocyanogène sur l'ammoniac se fait en deux temps :

1^o Tant qu'il y a du sulfocyanogène dans la solution, l'ammoniac est déshydrogéné et il y a seulement formation d'acide sulfocyanique.

2^o Quand tout le sulfocyanogène a réagi, l'ammoniac se combine à l'acide sulfocyanique pour donner du sulfocyanate d'ammonium.

Il y a lieu de noter le parallélisme entre l'action du sulfocyanogène et celle du chlore sur l'ammoniac :



en remarquant toutefois qu'il se forme dans le cas du chlore, du chlorure d'azote Cl_3N , lorsque le chlore est en grand excès.

CHAPITRE IV

ACTION DU SULFOCYANOGENÈ SUR LES CARBURES HÉTÉROCYCLIQUES

Quatre carbures ont été étudiés dans cette série : thiophène, pyrrole, indol, carbazol.

	Indices trouvés	Indices théoriques
Thiophène	0	
Pyrrole	756	758,2 pour 4 SCN
Indol	432,16	434,18 —
Carbazol	302,18	304,19 —

Le sulfocyanogène est donc sans action sur le thiophène; il en est d'ailleurs de même des halogènes. D'après les dérivés sulfocyanés obtenus il semble que pour les autres carbures on a affaire à des dérivés de substitution comme pour les phénols et les amines aromatiques.

1° *Disulfocyanopyrrole* (pyrrole; Ebn = 131°; $d_4^{20} = 0,9752$)
 $C_4H_3N (SCN)_2$

J'ai mélangé 3 g. de pyrrole avec une solution de sulfocyanogène dans CCl_4 . Il se dépose au bout de quelques heures un précipité cristallin rouge brun. Sa solution dans l'eau chaude est colorée en jaune, et par refroidissement il précipite de nouveau sous forme d'aiguilles blanches qui peuvent être purifiées par dissolutions et recristallisations successives. J'ai obtenu ainsi 5 g. de produit pur, fondant à 103-104°, insoluble

dans l'eau froide, soluble dans l'éther et l'alcool. La proportion de soufre correspond à la présence de 2 SCN dans la molécule.

0,1244 g. de substance donne 0,3180 g. de SO_4Ba

$$\begin{array}{rcl} \text{d'où S \% trouvé} & = & 35,21 \\ \text{S \% calculé} & & 35,35 \end{array}$$

2° Disulfocyanindol (indol : F = 52°).



Traités par le sulfocyanogène en solution dans CCl_4 , 3 g. d'indol fournissent un précipité constitué par des aiguilles jaune brun que l'on peut purifier par dissolution dans l'eau chaude et cristallisation par refroidissement. On obtient 3,5 g. d'aiguilles blanches soyeuses, F = 61°. Elles sont solubles dans l'éther et dans l'alcool. Ce dérivé est un dérivé disulfocyané, ainsi que l'indique le dosage du soufre.

0,1401 g. de substance donne 0,2811 g. de SO_4Ba

$$\begin{array}{rcl} \text{d'où S \% trouvé} & = & 27,6 \\ \text{S \% calculé} & = & 27,7 \end{array}$$

Le pyrrole et l'indol utilisent donc une quantité de sulfocyanogène double de celle qu'ils fixent comme cela se produit dans le cas des carbures benzéniques.



3° Disulfocyanocarbazol (carbazol : F = 238°).



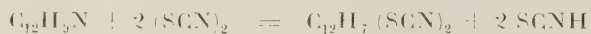
3 g. de carbazol traités par le sulfocyanogène en solution dans CCl_4 donnent au bout de quelques heures une masse cristalline jaune rouge. Dissoute dans l'alcool à l'ébullition, elle laisse déposer par refroidissement 4 g. d'aiguilles blanches insolubles dans l'eau chaude, l'éther, partiellement solubles

dans l'alcool froid, $F = 187^{\circ}$. Le soufre correspond à la présence de 2 SCN.

0,1200 g. de substance donne 0,198 g. de SO_4Ba

d'où S% trouvé	=	22,68
S% calculé	=	22,77

Il se produit donc aussi une réaction de substitution.



QUATRIÈME PARTIE

Influence de diverses fonctions et de divers substituants sur la fixation du sulfocyanogène par différents composés éthyléniques ou aromatiques.

Les résultats qui ont été énoncés dans les précédents chapitres montrent que le sulfocyanogène s'additionne aux doubles liaisons dans les carbures éthyléniques, tandis qu'il se substitue dans les molécules aromatiques à condition toutefois que celles-ci comportent un oxhydrile ou un groupement amine. Il est intéressant de rechercher si les différentes fonctions chimiques (alcool, aldéhyde, cétone, acide), ainsi que les substituants possibles (halogènes, NO_2) exercent :

1° une action propre comme NH_2 ou OH .

2° une influence favorisante ou empêchante sur la fixation du sulfocyanogène.

A) Fonctions chimiques n'exerçant pas d'action sur la fixation du sulfocyanogène.

I. Fonction alcool.

Par la mesure de l'indice de sulfocyanogène de l'alcool allylique, Krassilchik avait supposé que la fonction alcool s'oppose à une fixation normale du sulfocyanogène sur les doubles liaisons. Des mesures ont été faites sur d'autres alcools dans le but de vérifier cette hypothèse.

1° Alcools saturés.

J'ai fait réagir le sulfocyanogène sur des alcools primaires, (alcools butylique, phényléthylique), des alcools secondaires (cyclo-hexanol, menthol), un alcool tertiaire (triphenylcarbinol). Dans tous les cas l'indice de sulfocyanogène est très faible.

Alcool isobutylique	=	9,1
Alcool phényléthylique	=	7,3
Cyclo hexanol	=	8,7
Triphénylcarbinol	=	7,8

2° Alcools non saturés.

a) Alcool allylique, (Ebn = 96°; $d_4^{20} = 0,854$).

Krassilchik avait utilisé pour la mesure de l'indice une solution de sulfocyanogène N/10. La réaction était très lente sans être jamais complète. Si l'on emploie une solution 2N/3, la fixation est presque totale au bout de quarante-huit heures.

Voici les résultats obtenus par Krassilchik et moi-même.

	Solution N/10 (Krassilchik)	Solution 2 N/3
1 heure.....	9,8	73,5
2 heures $\frac{1}{2}$	21,7	
4 heures.....	31,2	
8 —.....		192,6
16 —.....	103,2	229,5
21 —.....	136,0	
32 —.....		299,8
48 —.....		391,7

On peut construire les courbes de fixation du sulfocyanogène en fonction du temps (fig. XII).

L'alcool allylique fixe donc très lentement le sulfocyanogène sur sa double liaison. C'est le seul des alcools éthyléniques étudiés pour lequel ce phénomène ait été observé. J'ai en outre isolé le dérivé sulfocyané de l'alcool allylique.

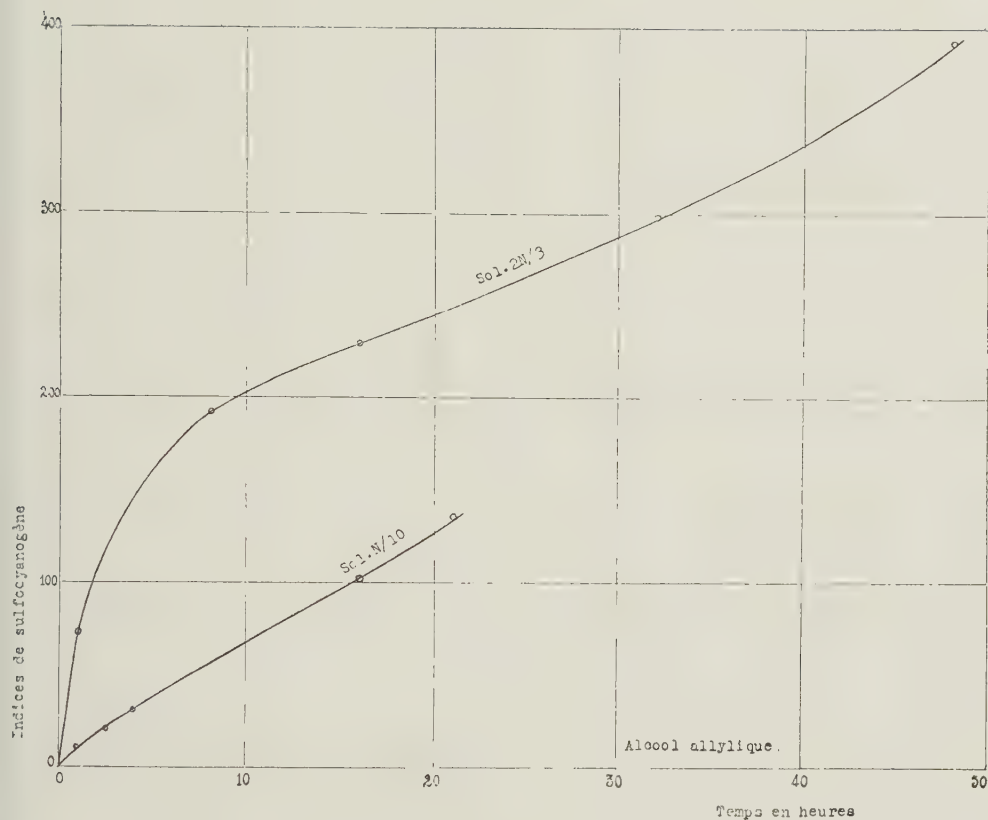


FIGURE XII

Alcool disulfocyno-allylique : $C_3H_6(SCN)_2O$.

Une solution de sulfocyanogène dans l'éther anhydre est laissée en contact pendant quarante-huit heures avec de l'alcool allylique; le solvant évaporé après filtration, laisse comme résidu une huile jaune clair, incristallisable, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau et dans le benzène.

$$d_4^{20} = 1,31426$$

$$n_D^{20} = 1,5966$$

$$\text{R. M. trouvée} = 43,86$$

$$\text{calculée} = 43,59$$

0,1428 g. de substance donne 0,3752 g. de FeO_4Ba

$$\text{d'où S \% trouvé} = 36,09$$

$$\text{calculé} = 36,78$$

b) Alcools terpéniques.

L'étude de la fixation du sulfocyanogène conduit aux résultats suivants pour le citronellol, le géraniol et le linalol.

	Indices théoriques	1. h.	8 h.	15 h.	24 h.	32 h.	48 h.
Citronellol : (Ebn = 113°)	162,8	142	161,97				
Geraniol : (Ebn = 120°)	329,87	172,29	251,38	277,36	326,94		
Linalol : (Ebn = 197°)	329,87	177,23	237,15	254,52	282,36	306,34	328,05

Les courbes correspondantes sont reproduites fig. XIII.

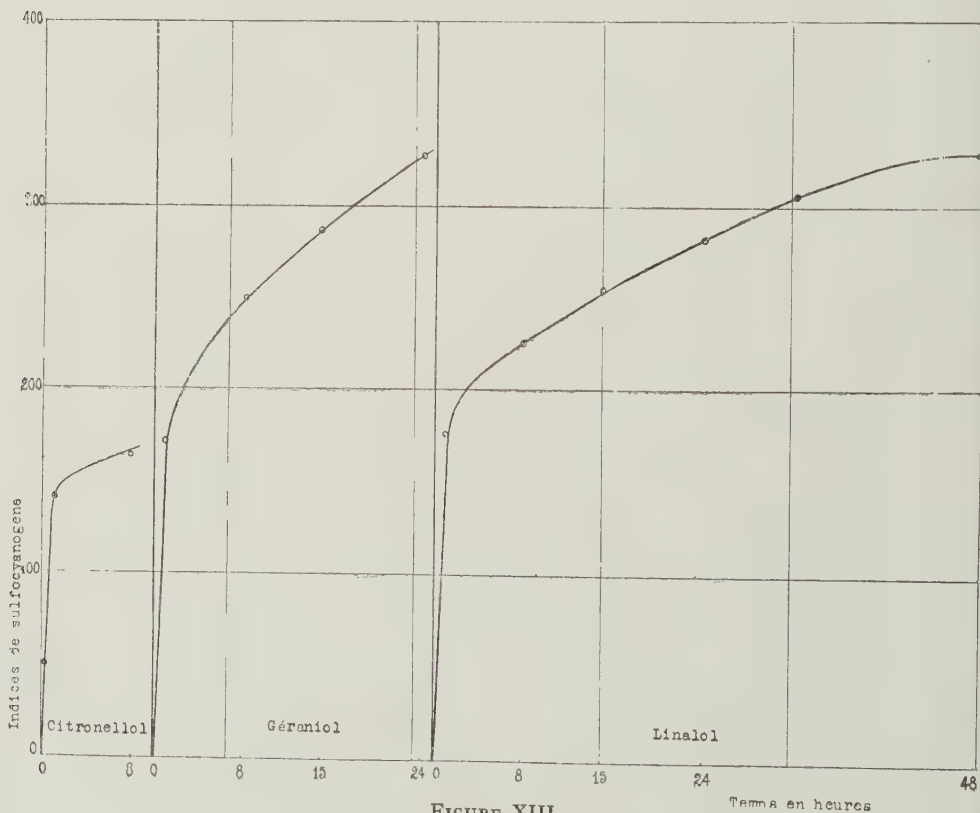


FIGURE XIII

Quant aux terpinéols, ils fixent le sulfocyanogène normalement. Les α et γ terpinéols possèdent un indice de 163,35, l'indice théorique étant de 164,93.

c) Alcool cinnamique ($F = 33^\circ$, $Ebn = 250^\circ$).

L'alcool cinnamique, $C_6H_5CH = CHCH_2OH$, qui est un alcool α phénylallylique, fixe normalement le sulfocyanogène; l'indice obtenu après vingt-quatre heures de contact est égal à 190,94, l'indice théorique étant de 189,55. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Duquéniois¹ avec le brome, qui s'additionne normalement à l'obscurité sur la double liaison de l'alcool cinnamique.

Ces résultats montrent que l'influence de la fonction alcool sur la vitesse de fixation du sulfocyanogène par les doubles liaisons est douteuse. Tandis qu'avec l'alcool allylique et le linalol, la réaction est très lente, elle est normale avec le citronellol, le géraniol et l'alcool cinnamique.

II. Fonction cétone.

1° Cétones non éthyléniques.

L'acétone ordinaire, l'isovalérone, l'acétophénone, différentes cétones terpéniques (camphre, menthone, fenchone) possèdent un indice de sulfocyanogène nul; par conséquent la fonction cétone est, par elle-même, sans action sur le sulfocyanogène.

2° Cétones éthyléniques.

L'oxyde de mésityle et la pulégone réagissent avec le sulfocyanogène comme le ferait un carbure.

Pour la pulégone ($Ebn = 221^\circ$; indice théorique : 259,21), l'indice trouvé est égal à 258,34.

1. DUQUÉNOIS, *B. S. C.*, 1937, t. 4, p. 193.

Pour l'oxyde de mésityle j'ai étudié la variation des indices en fonction du temps, ce qui m'a conduit aux résultats suivants (indice théorique : 259,2) :

Temps	Indice
1 heure	20,96
3 heures $\frac{1}{2}$	60,71
8 heures	127,27
18 —	203,31
24 —	258,40

Ces chiffres ont permis de construire la courbe suivante :

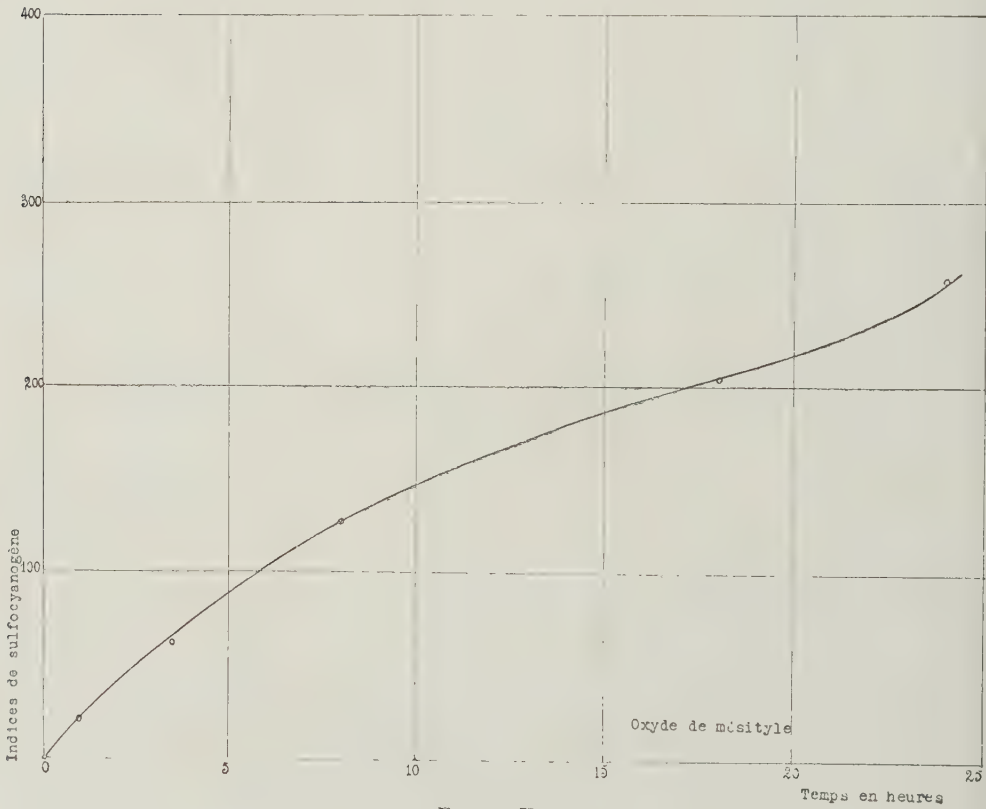


FIGURE XIV

Il semble donc que la fonction cétone ne s'oppose pas à la fixation du sulfocyanogène par les doubles liaisons.

B) Fonctions chimiques exerçant une action empêchante sur la fixation du sulfocyanogène par les doubles liaisons, mais n'exerçant pas d'action propre sur le sulfocyanogène.

I. Fonction aldéhyde.

1° Aldéhyde non éthylénique.

Les essais ont été effectués sur l'aldéhyde benzoïque, il ne réagit pas avec le sulfocyanogène; son indice est nul.

2° Aldéhydes éthyléniques.

Les exemples choisis sont l'acroléine et l'aldéhyde cinnamique. L'acroléine a été préparé par déshydratation de la glycérine avec SO_4HK et distillation. Malgré leur double liaison ces deux aldéhydes ne fixent pas le sulfocyanogène. Il semble donc que la fonction aldéhyde s'oppose à la saturation de la double liaison. Il y a lieu de rapprocher ce fait des constatations de Duquénois : d'après cet auteur la fixation du brome est beaucoup plus difficile pour l'aldéhyde que pour l'alcool cinnamique et nécessite l'action de la lumière solaire.

II. Fonction acide.

1° Acides non éthyléniques.

La fonction acide n'exerce pas d'action propre sur le sulfocyanogène, la preuve en est que l'acide acétique peut servir de solvant. L'acide benzoïque est également sans action sur les solutions de sulfocyanogène.

2° Acides éthyléniques.

Caldwell et Piontkowski², ont signalé, que le groupement acide empêche la fixation du sulfocyanogène par une double

2. CALDWELL et PIONTKOWSKI, *Amer. Chem. Soc.*, 1934, t. 56, p. 2086.

liaison lorsqu'il se trouve au voisinage de celle-ci. Lorsqu'il en est éloigné, son influence ne se fait plus sentir. L'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide cinnamique, le cinnamate de méthyle, ne réagissent pas avec le sulfocyanogène. En ce qui concerne l'acide cinnamique, Duquénois a signalé que le brome ne se fixe sur la double liaison qu'à la lumière solaire comme pour l'aldéhyde cinnamique. Au contraire les acides dans lesquels le carboxyle est éloigné de la double liaison fixent normalement le sulfocyanogène. Nous l'avons vu pour l'acide abiétique :

Indice trouvé = 168,21.

Indice théorique = 169,33.

Il en est de même pour l'acide oléique :

Indice trouvé = 91,05.

Indice théorique = 90,07.

Remarques sur l'influence de la double liaison $C = O$ sur la fixation du sulfocyanogène par les carbures éthyléniques.

Comme il a déjà été dit, Duquénois avait remarqué pour les composés de la série cinnamique, une différence dans l'aptitude réactionnelle vis-à-vis du brome. Le cinnamène ou styrolène est saturé normalement à l'obscurité; il en est de même de l'alcool cinnamique; au contraire l'aldéhyde et l'acide cinnamiques, ne fixent le brome que sous l'action de la lumière solaire diffuse; à l'obscurité la fixation est incomplète.

	Indices de Brome trouvés		Indices calculés
	Lumière solaire	Obscurité	
Cinnamène		153,8	153,8
Alcool cinnamique		119,38	119,4
Aldéhyde cinnamique ..	121,08	64,77	121,2
Acide cinnamique	106,8	63,6	168,1

Le sulfocyanogène réagit normalement avec le styrolène et l'alcool cinnamique, alors que l'aldéhyde et l'acide sont inactifs vis-à-vis de ce composé. Il semblerait d'après ces résultats que l'on puisse, avec Duquénou, se rallier à l'hypothèse de Thiele. La double liaison $C = O$ de COH et $COOH$ se trouve en conjugaison avec la double liaison éthylénique et les anomalies constatées seraient celles observées pour un système de doubles liaisons conjuguées.

S'il en était ainsi, la fonction cétone devrait agir de la même façon. Or, la double liaison de l'oxyde de mésityle est saturée par le sulfocyanogène, bien qu'elle soit en conjugaison avec la double liaison éthylénique. Il est vraisemblable que la non-fixation du sulfocyanogène par les aldéhydes et les acides éthyléniques est due à la fonction elle-même et non pas à la double liaison $C = O$.

C) Influence des substituants : halogènes, NO_2 .

Lorsqu'un tel substituant se trouve dans une molécule, possédant des doubles liaisons éthyléniques ou benzéniques, il s'oppose à la fixation du sulfocyanogène.

1° Série éthylénique.

Krassilchik avait constaté que le chlorure d'allyle ne fixe pas le sulfocyanogène. J'ai effectué des essais avec d'autres dérivés halogénés, dichloro, tétrachloro-éthylène, bromure de vinyle, tétraiodo-éthylène. Tous ces dérivés ne fixent pas le sulfocyanogène.

2° Série benzénique.

a) Carbures.

Les chloro, bromo, iodo-benzènes, comme le benzène lui-même, ne réagissent pas avec le sulfocyanogène. Il en est de même de l'ortho-nitrobenzène.

b) Phénols.

Le p.chlorophénol, le p.iodophénol ne donnent pas de dérivés sulfocyanés. L'o.nitrophénol, l'acide picrique (tri-nitrophénol) se comportent de la même façon. Par conséquent la substitution du sulfocyanogène elle-même est empêchée par la présence d'un autre substituant dans la molécule du phénol.

CINQUIÈME PARTIE

Conclusions

Les résultats que j'ai obtenus peuvent se résumer de la manière suivante :

1° J'ai étendu l'étude de l'addition du sulfocyanogène sur les doubles liaisons à divers carbures mono et diéthyléniques : triméthyléthylène, octène 1, styrolène, cyclohexène, indène, pinène, diallyle.

Cette addition est quantitative, les indices de sulfocyanogène mesurés sont tous voisins des indices théoriques.

En outre, il résulte de l'étude des exemples suivants : isoprène, cyclopentadiène, α -phellandrène, α -terpinène, que les doubles liaisons conjuguées fixent seulement 2 SCN, conformément à la règle de Thiele.

Pour chaque carbure, j'ai en outre isolé et analysé le dérivé sulfocyané correspondant.

2° J'ai montré que l'acide dextropimarique et l'acide abiétique, qui possèdent deux doubles liaisons, fixent normalement 4 SCN, et que la détermination des indices de sulfocyanogène des acides résiniques paraît être le meilleur mode de dosage de leur non-saturation. Ce procédé est, depuis, utilisé à l'Institut du Pin.

3° Le sulfocyanogène ne réagit pas avec les carbures aromatiques, mais la présence d'un oxyhydrile phénolique dans une molécule, rend possible sa substitution. Celle-ci se fait en para, et, si cette position n'est pas libre, en ortho par rapport au groupement OH.

Dans les exemples étudiés, le nombre de groupes SCN substitués est égal à celui des oxhydriles, sauf dans le cas de la pyrocatechine et celui de l' α -naphtol.

J'ai préparé les sulfocyanophénols suivants :

a) à partir des monophénols :

- le p.sulfocyanophénol,
- le sulfocyano 1.oxy 4.méthyl 5.benzène,
- le sulfocyano 1.oxy 4.méthyl 6.benzène,
- le sulfocyano 1.oxy 2.méthyl 5.benzène,
- le sulfocyano 1.oxy 4.isopropyl 3.méthyl.6.benzène.

b) à partir des diphénoles :

- le sulfocyano 1.dioxy 3.4.benzène,
- le disulfocyano 2.3.dioxy 4.6.benzène,
- le disulfocyano 1.2.dioxy 3.6.benzène.

c) à partir des triphénols :

- le trisulfocyano 1.2.3.trioxy 4.5.6.benzène,
- le trisulfocyano 1.3.5.trioxy 2.4.6.benzène,
- le trisulfocyano 1.3.4.trioxy 2.5.6.benzène.

d) à partir des naphthols :

- le disulfocyano 2.4.oxy 1.naphtalène,
- le sulfocyano 4.oxy 1.naphtalène,
- le sulfocyano 1.oxy 2.naphtalène.

J'ai pu établir la constitution de chacun de ces dérivés par l'identification du polyphénol obtenu, en remplaçant le groupe SCN par OH, par action de la potasse en solution aqueuse concentrée.

J'ai montré ensuite que les éthers-oxydes des phénols ne réagissent plus avec le sulfocyanogène, tandis que les éthers-oxydes des naphthols donnent des dérivés substitués, mais beaucoup plus lentement que les naphthols eux-mêmes. J'ai préparé ainsi le sulfocyano 4.méthoxy 1.naphtalène et le sulfocyano 1.méthoxy 2.naphtalène.

Dans le cas des éthers-oxydes des phénols à chaîne latérale éthylénique, l'addition de $(\text{SCN})_2$ se fait normalement sur la double liaison.

4° J'ai étudié également l'action du sulfocyanogène sur les amines et sur l'ammoniac.

a) Dans le cas des amines grasses, le sulfocyanogène se substitue aux atomes d'hydrogène du groupement amine primaire ou amine secondaire; les dérivés obtenus, analogues aux chloramines, peuvent être désignés sous le nom de sulfocyanamines. J'ai préparé :

l'éthyldisulfocyanamine,
la propyldisulfocyanamine,
la benzyldisulfocyanamine,
la diisoamylsulfocyanamine.

b) Les amines aromatiques, de même que les phénols, donnent avec le sulfocyanogène des dérivés de substitution en para ou en ortho. J'ai obtenu ainsi quelques sulfocyanamines :

le sulfocyano 1.amino 4.méthyl 5.benzène,
le sulfocyano 1.amino 4.méthyl 6.benzène,
le disulfocyano 1.2.diamino 4.5.benzène
le disulfocyano 1.3.diamino 4.6.benzène
le disulfocyano 1.2(?) diamino 3.6.benzène.

La constitution de ces dérivés résulte de leur transformation en aminophénols, par action de la potasse.

c) L'étude des réactions du sulfocyanogène sur les amines a été complétée par celle de sa réaction sur l'ammoniac. Par suite d'une déshydrogénation analogue à celle produite par le chlore, de l'azote se dégage et il se forme de l'acide sulfocyanique qui, si l'ammoniac est en excès, donne du sulfocyanate d'ammonium.

5° Le sulfocyanogène se substitue dans quelques carbures hétérocycliques : pyrrole, indol, carbazol, tandis qu'il ne réagit pas avec le thiophène.

Les dérivés disulfocyanés du pyrrole, de l'indol et du carbazol ont été préparés au cours de ces recherches.

6° J'ai enfin précisé l'influence de quelques fonctions et de

quelques substituants sur les réactions d'addition et de substitution du sulfocyanogène.

La fonction alcool et la fonction cétone sont sans influence; la fonction acide et la fonction aldéhyde, sans exercer une action propre sur le sulfocyanogène, s'opposent à sa fixation par les doubles liaisons, lorsqu'elles sont rapprochées de ces dernières, comme dans le cas des acides maléique, fumarique, cinnamique et de l'acroléine. Au contraire, lorsqu'elles sont éloignées, comme dans le cas des acides oléique et abiétique, leur influence est nulle.

Quant aux substituants (halogènes, NO_2), ils s'opposent à la fixation et à la substitution du sulfocyanogène.

Il y a lieu de tenir compte de ces remarques, ainsi que de la formation de dérivés de substitution avec les phénols et les amines dans la détermination de la non-saturation d'une molécule par sulfocyanométrie.

Vu, bon à imprimer.

Bordeaux, le 24 février 1939.

Le Rapporteur,

G. BRUS.

Vu et approuvé,

Bordeaux, le 27 février 1939.

Le Doyen,

MERCIER.

Vu et permis d'imprimer.

Bordeaux, le 28 février 1939.

Le Recteur de l'Académie,

G. BOUSSAGOL.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction.....	1
-------------------	---

PREMIERE PARTIE

GÉNÉRALITÉS

Etude des solutions de sulfocyanogène.....	3
Stabilité des solutions de sulfocyanogène.....	7
Détermination des indices de sulfocyanogène.....	10
Préparation des dérivés sulfocyanés.....	10
Analyse des dérivés sulfocyanés.....	12

DEUXIEME PARTIE

RÉACTIONS D'ADDITION DU SULFOCYANOGENE SUR LES CARBURES ETHYLÉNIQUES

Chapitre premier. — Etude de quelques dérivés sulfocyanés.....	16
Dérivés des carbures éthyliques.....	16
Dérivés des carbures cycléniques.....	19
Dérivés des carbures diéthyléniques à doubles liaisons non conjuguées..	20
Chapitre II. — Fixation du sulfocyanogène par les carbures à double liaisons conjuguées.....	22
Description de quelques dérivés sulfocyanés.....	30
Chapitre III. — Fixation du sulfocyanogène par les terpènes et quelques acides résiniques.....	32
Etude du dérivé sulfocyané du pinène.....	32
Action du sulfocyanogène sur les acides résiniques.....	33
Indices de sulfocyanogène des colophanes.....	41

TROISIEME PARTIE

REACTIONS DE SUBSTITUTION DU SULFOCYANOGENE

Chapitre premier. — Action du sulfocyanogène sur quelques carbures benzéniques. Action sur les phénols, les naphthols et leurs éthers-oxydes...	43
Recherches relatives à l'obtention du sulfocyanobenzène.....	43
Action du sulfocyanogène sur les phénols : sulfocyanophénols.....	46
Dérivés sulfocyanés des monophénols.....	47

Dérivés sulfocyanés des diphénoles.....	55
Dérivés sulfocyanés des triphénols.....	59
Action du sulfocyanogène sur les naphthols : sulfocyanonaphthols.....	63
Action du sulfocyanogène sur les éthers-oxydes des phénols et des naphthols	69
Chapitre II. — Action du sulfocyanogène sur les amines.....	73
Action du sulfocyanogène sur les amines grasses : sulfocyanamines.....	74
Action du sulfocyanogène sur les amines aromatiques : sulfocyanoamines.	79
Dérivés sulfocyanés des monoamines.....	79
Dérivés sulfocyanés des diamines.....	82
Chapitre III. — Action du sulfocyanogène sur l'ammoniac.....	88
Chapitre IV. — Action du sulfocyanogène sur les carbures hétérocycliques..	92

QUATRIEME PARTIE

INFLUENCE DE DIVERSES FONCTIONS ET DE DIVERS SUBSTITUANTS SUR LA FIXATION DU SULFOCYANOGENE PAR DIFFERENTS COMPOSES ETHYLENIQUES OU ARO- MATIQUES

Influence des fonctions.....	95
Fonction alcool	95
Fonction cétone	99
Fonction aldéhyde.....	101
Fonction acide	101
Remarques sur l'influence de la double liaison $C = O$ sur la fixation du sulfocyanogène.....	102
Influence des substituants (halogènes, NO_2).....	103

CINQUIEME PARTIE

Conclusions	105
<i>Table des matières</i>	<i>109</i>

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

ÉTUDE GÉNÉRALE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE.
